

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE PRESENTEE A
L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN BIOPHYSIQUE

PAR
SALVATOR NSENGIYUMVA

PROPRIETES PHOTOVOLTAIQUES ET ELECTRIQUES
DE CELLULES A BASE DE FILMS LANGMUIR-BLODGETT
DE CHLOROPHYLLE a ET DE MELANGES
CHLOROPHYLLE a - SULFOQUINOVOSYLDIACYLGLYCEROL

AVRIL 1996

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

A la mémoire de ma femme et de ma fille

A mon fils

A Bernadette

RESUME

La présente étude a porté sur l'effet d'un lipide tel que le SQDG sur les propriétés photovoltaïques et électriques des cellules à base de chl a. La technique Langmuir - Blodgett a été utilisée pour déposer un film ultra - mince de pigment ou de mélange pigment-lipide entre une électrode d'aluminium et une électrode d'argent. Différents types de cellules ont été ainsi fabriqués. Leurs propriétés photovoltaïques à savoir le courant de court-circuit I_{CC} , la tension de circuit ouvert V_{CO} , le facteur de forme ff ainsi que l'efficacité de conversion η , ont été évaluées et comparées entre elles. Une analyse des caractéristiques courant - tension (I-V) nous a permis d'évaluer et de comparer les paramètres électriques tels que la résistance série R_S , la résistance shunt R_{SH} , le facteur d'idéalité n ainsi que le courant de saturation I_S . L'étude des caractéristiques capacité - tension (C-V) a montré que la présence du SQDG dans la zone de charge d'espace conduit à une capacité indépendante de la tension appliquée quelle que soit la fréquence utilisée. Cela est une indication que l'on est en présence d'une zone de déplétion qui est formée d'un grand nombre de charges piégées qui n'arrivent pas à suivre la variation de la tension appliquée même à de très faibles fréquences. Ces résultats ont été interprétés comme étant dû à la formation de complexes Chl a-SQDG qui empêcheraient la formation de bonnes jonctions Schottky et/ou handicaperaient le transport des excitons. Une autre explication qui a

été avancée est que les molécules de SQDG peuvent servir comme source supplémentaire de pièges pour les porteurs de charge. De plus, leur simple présence dans la zone de déplétion peut affecter considérablement la qualité de l'interface Al/pigment.

AVANT - PROPOS

Les résultats rapportés dans cette thèse sont regroupés en deux principales parties. La première porte sur les propriétés photovoltaïques et a déjà fait l'objet d'une publication sous le titre de "Photovoltaic and photoelectric properties of Al/mixed monolayers of Chl *a* - SQDG/Ag sandwich cells" parue dans Thin Solid Films, 243 (1994) 505 - 509. La deuxième porte sur les propriétés électriques et fait l'objet d'un manuscrit soumis et accepté pour publication dans "Solar Energy Materials and Solar Cells".

Tout cela n'aurait pas pu voir le jour n'eusse pas été la confiance et l'encouragement dont j'ai bénéficié de la part de mon directeur de thèse le Docteur Roger M. Leblanc. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'il a fait pour moi tant sur le plan académique que sur le plan humain.

Je tiens à remercier également le Docteur Surat Hotchandani pour ses judicieux conseils tout au long de ce projet de recherche.

Mes vifs remerciements vont aussi à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME	iii
AVANT - PROPOS.....	v
TABLE DES MATIERES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES	xi
CHAPITRES	
I. INTRODUCTION.....	1
I.1 Enoncé du problème.....	1
I.2 Objectifs de la recherche.....	4
I.3 Plan du travail.....	6
II. CONSIDERATIONS THEORIQUES.....	8
II.1 Phénomènes de contact.....	8
II.1.1 Principe.....	8
II.1.2 Contact métal-semiconducteur.....	10
II.1.2.1 Contact rectifiant.....	11

II.1.2.2 Contact ohmique.....	14
II.2 Phénomènes électriques.....	17
II.2.1 Jonction sous tension.....	17
II.2.1.1 Jonction rectifiante	17
II.2.1.2 Jonction ohmique	17
II.2.2 Caractéristiques courant-tension	20
II.2.3 Mesures de capacité	23
II.3 Phénomènes photovoltaïques.....	25
II.3.1 Effet photovoltaïque	25
II.3.2 Puissance débitée par la cellule photovoltaïque	28
II.3.3 Facteur de forme et efficacité.....	32
III. VOLET EXPERIMENTAL.....	36
III.1 Produits	36
III.2 Fabrication des cellules.....	36
III.3 Dispositifs de mesure	41
III.3.1 Mesures spectroscopiques	41

III.3.2 Mesures photovoltaïques	41
III.3.3 Mesures I-V	43
III.3.4 Mesures de capacité.....	43
IV RESULTATS ET DISCUSSION	46
IV.1 Propriétés photovoltaïques.....	46
IV.1.1 Spectres d'action et spectre d'absorption.....	46
IV.1.2 Caractéristiques I-V en mode photovoltaïque	50
IV.1.2.1 Courant et tension d'obscurité.....	50
IV.1.2.2 Photocourant de court-circuit.....	51
IV.1.2.3 Phototension de circuit-ouvert.....	53
IV.1.2.4 Photocourant en fonction de la phototension.....	56
IV.2 Propriétés électriques	67
IV.2.1 Caractéristiques courant-tension (I-V)	68
IV.2.1.1 Principe de la méthode de calcul des paramètres électriques.....	68
IV.2.1.2 Détermination des paramètres électriques des différentes cellules étudiées.....	71

IV.2.2 Caractéristiques capacité-tension (C-V)	78
IV.2.2.1 Considérations générales.....	78
IV.2.2.2 Effet de la couche isolante	84
IV.2.2.3 Effet du SQDG	93
a) Courbes I-V	93
b) Courbes C-V	97
c) Courbes $1/C^2$ en fonction de V	104
V. CONCLUSION	110
REFERENCES	113

Liste des tableaux

Page

1.	Distribution en pourcentage des principaux lipides dans la membrane thylacoïdienne	5
2.	Paramètres photovoltaïques des différents types de cellules à 672 nm et $21\mu\text{W}/\text{cm}^2$	60
3.	Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'intensité lumineuse pour une cellule du type Al/Chl α .-SQDG (1:0.025)/Ag	61
4.	Paramètres électriques des différentes cellules	75
5.	Capacité et résistance des différents systèmes étudiés (à 100 Hz)	83

LISTE DES FIGURES

Page

1.	Principaux modes d'investigation en photoconduction	9
2.	Contact métal-semiconducteur avec $\phi_m = \phi_s$ a) avant le contact et b) après le contact	12
3.	Contact métal-semiconducteur (p) avec $\phi_m < \phi_s$ a) avant le contact et b) après le contact	13
4.	Contact métal semiconducteur (p) avec $\phi_m > \phi_s$ a) avant le contact et b) après le contact	15
5.	Diagramme énergétique d'une cellule photovoltaïque du type Al / Chl <u>a</u> /Ag: a) avant le contact et b) après le contact	16
6.	Contact métal-semiconducteur (p) avec $\phi_m < \phi_s$ sous polarisation a) inverse, b) directe	18
7.	Contact métal-semiconducteur (p) avec $\phi_m > \phi_s$ sous polarisation a) inverse, b) directe	19
8.	Caractéristique courant-tension d'une diode réelle et théorique a) caractéristique directe, b) caractéristique inverse	21
9.	Schéma équivalent d'une diode a) théorique, b) réelle	22
10.	Schéma de principe du mécanisme excitonique dans les cellules photovoltaïques à base de pigments organiques	26

11.	Diagramme d'énergie d'une cellule photovoltaïque du type Al/Chl <u>a</u> /Ag: a) séparation de la paire électron-trou dans la zone de désertion et b) cellule en court-circuit	27
12.	Schéma équivalent d'une diode idéale sous éclairement	29
13.	Cellule photovoltaïque sous éclairement: a) schéma équivalent, b) caractéristique I-V	31
14.	Influence des résistances série et shunt sur la caractéristique I-V d'une cellule à base d'éléments inorganiques: a) influence de la résistance série, b) influence de la résistance shunt	33
15.	Courbes I-V pour les cellules à base d'éléments organiques: a) avec une grande résistance série, b) avec une petite résistance série et c) cas idéal	34
16.	Structure moléculaire des principaux produits utilisés	37
17	Représentation schématique des composantes d'une cellule photovoltaïque	40
18.	Schéma du dispositif des mesures photovoltaïques	42
19.	Dispositif des mesures I-V	44
20.	Schéma de principe des mesures de capacité	45
21.	a) Spectre d'absorption d'une cellule du type Al/Chl <u>a</u> -SQDG(1:0.025)/Ag, b) son spectre d'action lorsqu'elle est éclairée du côté Al avec $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ et c) spectre d'action de la même cellule éclairée du côté Ag avec la même intensité	48

22.	Courbes de $I_n I_{CC}$ en fonction de $I_n I_{inc}$ pour les différents types de cellules	52
23.	Courbe de $I_n I_{CC}$ en fonction de V_{CO} pour une cellule à base de Chl <u>a</u> pure	55
24.	Courbes I-V en mode photovoltaïque pour les différentes cellules à 672 nm et $21 \mu W/cm^2$	57
25.	Photocourant en fonction de la phototension à différentes intensités lumineuses pour une cellule du type Al/Chl <u>a</u> - SQDG(1:0.25)/Ag à 672 nm	59
26.	Caractéristique I-V a) en échelle linéaire, b) semi-logarithmique pour Al/Chl <u>a</u> - SQDG (1:0.025)/Ag	72
27.	a) R_0 en fonction de $1/I$, b) région des tensions élevées	73
28.	Représentation de $I_n I_d$ en fonction de Y pour une cellule du type Al/Chl <u>a</u> - SQDG (1:0.025) /Ag	74
29.	a) Circuit électrique équivalent d'une cellule du type Al/Isolant/Chl <u>a</u> /Ag et b) variation de l'inverse de la capacité en fonction du nombre de monocouches pour le même type de cellule	86
30.	a) Circuit équivalent et b) variation de l'inverse de la capacité en fonction du nombre de monocouches pour une cellule du type Al/oxyde/CdAr/Ag	88
31.	Courbes I-V pour Al/Chl <u>a</u> /Ag à (A) 100 Hz, (B) 0.1 Hz et (C) 0.01 Hz	94

32.	Courbes I-V pour Al/Chl <u>a</u> - SQDG(1:0.025)/Ag à 100 Hz (A), 0.1 Hz (B) et 0.01 Hz (C)	95
33.	Courbes I-V à 100 Hz (A), 0.1 Hz (B) et 0.01 Hz (C) pour Al/Chl <u>a</u> -SQDG(1:0.25)/Ag	96
34.	Courbes C-V pour les différentes cellules à a) 100 Hz b) 0.1 Hz ainsi que c) 0.01 Hz	98
35.	Courbe C-V pour une cellule à base de 20 monocouches de Chl <u>a</u> pure à 0.01 Hz	103
36.	Courbes $1/C^2$ - V à 0.01 Hz pour: (A) Al/Chl <u>a</u> /Ag, (B) Al/Chl <u>a</u> - SQDG (1:0.025)/Ag et Al/Chl <u>a</u> - SQDG (1:0.25)/Ag	105
37.	Courbes $1/C^2$ - V à 0.01 Hz pour: (A) Al/Chl <u>a</u> - SQDG (1:0.025)/Ag et (B) Al/Chl <u>a</u> - SQDG (1:0.25)/Ag sous éclairage ($21\mu\text{W}/\text{cm}^2$) ainsi que (C) Al/23CdAr/Ag.....	107

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I.1 Enoncé du problème

La structure hautement organisée des constituants du système photosynthétique en fait un grand convertisseur d'énergie solaire en énergie chimique. En effet, étant donné la haute efficacité de conversion énergétique dans les systèmes photosynthétiques [1], il est évident que le centre réactionnel possède les constituants appropriés et rangés dans un ordre tel que cette conversion soit efficace. La séparation des charges, suite à l'absorption de la lumière par les pigments photosynthétiques, étant l'étape la plus importante dans les mécanismes primaires de la photosynthèse, on comprend aisément les démarches entreprises par différents chercheurs dans la fabrication des cellules solaires à base de pigments organiques en mimant l'unité photosynthétique.

Les pigments qui ont été les plus utilisés sont entre autres, les phthalocyanines [2-5], les porphyrines [6-9], les mérocyanines [10-13] et les chlorophylles. Ces dernières constituent la principale classe de pigments responsables de l'absorption lumineuse nécessaire à la photosynthèse [14]. En plus de jouer ce rôle de pigments antennes,

elles sont les premiers éléments donneurs d'électron dans le centre réactionnel [14].

Pour simuler l'organisation *in vivo* de la chlorophylle a, plusieurs travaux à base de ce pigment ont été menés [15-22]. Comme l'efficacité de conversion énergétique des cellules photovoltaïques à base de chlorophylle a pure restait faible, on a essayé d'améliorer les mécanismes de transduction énergétique de ces systèmes en mélangeant la chlorophylle a avec différents intermédiaires photosynthétiques. C'est ainsi que des études sur des mélanges de chlorophylle a avec des quinones [23,24], des phéophytines [25] et des caroténoïdes [26] ont été menées. Toutefois, ces mélanges n'ont donné que des efficacités de conversion du même ordre de grandeur que celles obtenues avec la chlorophylle a pure.

La question qui se pose alors est de savoir si l'impossibilité d'avoir une grande efficacité de conversion énergétique est liée à la structure et à l'organisation des pigments photosynthétiques utilisés ou si elle est liée au modèle biomimétique utilisé pour simuler les systèmes photosynthétiques.

En effet, la nature des électrodes utilisées et spécialement celles (comme l'aluminium) où une couche isolante plus ou moins grande s'intercale entre l'électrode et le pigment, pourrait être une des causes de cette faible efficacité.

Dans le cas de nos cellules, cette couche est composée de:

- l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) qui se forment respectivement lors du contact de l'aluminium avec l'air et l'eau de la solution tampon utilisée pour la déposition des monocouches.

- l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) provenant du traitement anticorrosif de l'aluminium avec une solution de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

- la monocouche d'arachidate de cadmium (CdAr) employée pour rendre hydrophobe la surface de l'électrode en vue de faciliter la déposition de la molécule utilisée.

A côté de l'aspect extrinsèque relatif à la technologie d'élaboration des jonctions, une autre explication de la faible efficacité des cellules pourrait être donnée par un aspect intrinsèque relatif à l'habileté des pigments photosynthétiques à assurer la séparation et le transport des charges de façon efficace.

En effet, dans les cellules photovoltaïques (tout comme dans l'unité photosynthétique) la séparation des charges a lieu en compétition avec la recombinaison de ces dernières qui pourrait diminuer grandement l'efficacité de conversion énergétique des cellules. Mais dans ce cas, d'autres questions se posent: comment l'unité photosynthétique est-elle apte à séparer aussi efficacement les charges? Comment les réactions inverses conduisant à la recombinaison des charges sont-elles annihilées *in vivo* ?

I.2 Objectifs de la recherche

Une possibilité parmi tant d'autres qui pourrait expliquer un rendement de transduction énergétique élevé in vivo serait la présence de substances chargées dans la membrane photosynthétique.

Ces constituants, à cause de leur champ électrique intrinsèque, pourraient supprimer la recombinaison des charges photogénérées et ainsi augmenter l'efficacité de séparation des charges [27].

Parmi ces substances se trouvent les lipides chargés tel que le sulfoquinovosyldiacylglycérol (SQDG) découvert en 1959 par Benson et al. [28] et qu'on retrouve en proportion d'environ 10% dans la distribution lipidique des membranes thylacoïdiennes (tableau 1) [29-31].

Même si, jusqu'à présent, peu de résultats sont observés sur le rôle exact de ce sulfolipide dans la membrane thylacoïdienne, beaucoup d'études suggèrent qu'il a une grande interaction avec les molécules de Chl a [32-35]. Il serait notamment impliqué dans l'orientation de ces dernières dans la membrane [36].

Dans le but d'examiner l'influence qu'il pourrait avoir sur le rendement des cellules photovoltaïques à base de Chl a, nous avons fabriqué des cellules à base du mélange Chl a - SQDG à différentes fractions molaires. Les propriétés photovoltaïques et électriques de ces cellules sont analysées et comparées à celles des cellules fabriquées à base de Chl a pure.

Tableau 1

Distribution en pourcentage des principaux lipides dans la membrane thylacoïdienne [29-31]

Type de lipide	réf.[29]	réf.[30]*	réf.[31]
MGDG	59	38.0	54.1
DGDG	27	29.1	24.1
SQDG	10	12.5	9.6
PG	3	14.3	7.4
PC	1	5.1	4.8

MGDG = monogalactosyldiacylglycérol; DGDG = digalactosyldiacylglycérol; SQDG = sulfoquinovosyldiacylglycérol; PC = phosphatidylcholine; PG = phosphatidylglycérol.

*Ce résultat pourrait être entaché d'erreur vu que le pourcentage total se chiffre à 99% au lieu de 100%

I.3 Plan du travail

La présente thèse s'articule autour de deux parties principales. La première porte sur l'analyse des propriétés photovoltaïques des cellules. Elle va nous permettre d'évaluer différents paramètres tels que le photocourant en court-circuit, la phototension en circuit-ouvert, le facteur de forme, la résistance interne, l'efficacité de conversion énergétique, etc.

La deuxième partie concerne l'étude des propriétés électriques des cellules. Elle comporte deux volets, à savoir:

- celui relatif à l'analyse des caractéristiques courant-tension. Il sera traité à l'aide de l'analyse graphique des courbes courant-tension déjà utilisée par l'un des membres de notre équipe dans le cas des cellules à base de CHl a microcristalline électrodéposée [37].

- celui qui porte sur la caractérisation des jonctions par les mesures de capacité à l'aide de la méthode oscillographique à basses fréquences [38]. Ces mesures de capacité nous donneront des informations sur les caractéristiques des jonctions des différentes cellules. Elles permettent entre autres d'évaluer le potentiel interne ("built-in potential"), la densité des porteurs de charge et la largeur de la zone de déplétion bien que, comme on le verra plus loin (Chapitre IV), cela ne soit pas toujours faisable surtout lorsqu'on n'a pas une bonne linéarité entre la capacité et la tension appliquée.

Les expériences sur les caractéristiques courant-tension nous fourniront les valeurs des différents paramètres électriques tels que le courant de saturation, le facteur d'idéalité ainsi que les valeurs des différentes résistances des cellules .

Notre travail est divisé en 5 chapitres dont le premier est constitué par la présente introduction. Le deuxième porte sur quelques considérations théoriques. Le troisième décrit les méthodes et matériaux utilisés tandis que dans le quatrième, nous présentons et discutons les résultats de notre recherche. Le dernier dégage les principales conclusions à retenir.

CHAPITRE II

CONSIDERATIONS THEORIQUES

La théorie relative aux principaux modes d'investigation en photoconduction que nous résumons par la figure 1 étant vaste et complexe, nous ne pouvons pas prétendre l'aborder dans son intégralité dans le cadre de cette thèse. Nous nous contenterons de présenter ici quelques principes de base indispensables à la compréhension des phénomènes photovoltaïques et électriques qui font l'objet de notre étude. Les phénomènes relatifs à la dynamique des porteurs de charge dans le cas de la chlorophylle a ont été largement traités dans notre laboratoire [39-41]. Pour des notions plus approfondies sur la photoconduction, on peut aussi consulter des volumes spécialisés dont quelques uns sont donnés dans la bibliographie [42-49].

II.1 Phénomènes de contact

II.1.1 Principe

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est étroitement lié aux propriétés d'hétérostructures réalisées par la juxtaposition de matériaux différents. En effet, le contact de deux matériaux différents donne naissance à des effets, dits de jonction, dont l'étude

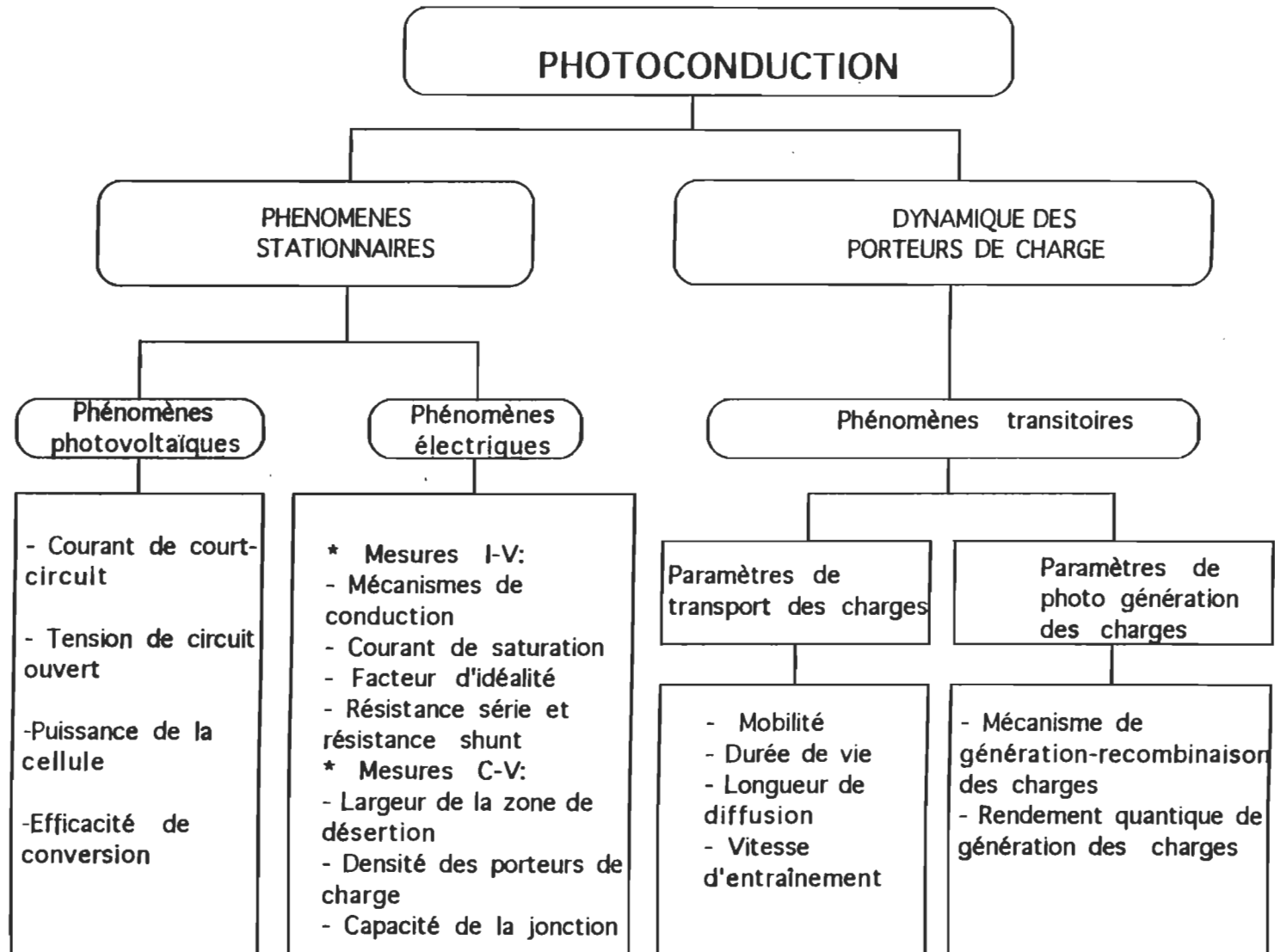


Figure 1: Principaux modes d'investigation en photoconduction

permet de caractériser les matériaux photoconducteurs. Selon le type de matériaux, on distingue trois hétérostructures principales à savoir:

Métal-Métal (M-M)

Métal-Semiconducteur (M-S)

Semiconducteur-Semiconducteur (S-S)

Les cellules photovoltaïques à base de Chl a sur lesquelles nous allons travailler, étant du type métal-semiconducteur (p) [50, 51], nous nous limiterons, dans ce qui suit, à la description de ce seul type.

II.1.2 Contact métal-semiconducteur

Lorsqu'un métal et un semiconducteur sont mis en contact, il se crée, à l'interface, une barrière de potentiel donnée par la relation [47]:

$$E_b = q\phi_m - q\chi \quad (1)$$

où $q\phi_m$ et $q\chi$ sont respectivement le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur.

Le travail de sortie est défini comme étant l'énergie nécessaire pour arracher un électron du niveau de Fermi du métal et l'amener dans le vide. L'affinité électronique, quant à elle, correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction pour l'extraire du semiconducteur et l'amener dans le vide. Dans le cas où les travaux de sortie des deux matériaux sont égaux,

les niveaux de Fermi sont déjà alignés en l'absence de contact de sorte que, lorsqu'on les rapproche, l'équilibre thermodynamique est réalisé sans aucun échange d'électron (figure 2 où E_c , E_v , E_{f_m} , E_{f_s} et E_g représentent, respectivement, le niveau de la bande de conduction, le niveau de la bande de valence, le niveau de fermi du métal, le niveau de fermi du semiconducteur ainsi que l'énergie de la bande interdite). Il en va tout autrement lorsque les travaux de sortie sont différents.

II.1.2.1 Contact rectifiant

Lorsqu'on a $\phi_m < \phi_s$, la mise en contact des deux matériaux (figure 3) entraîne un transfert d'électron du métal au semiconducteur laissant derrière lui une surface ionisée positivement. Dans le semiconducteur, ces électrons vont se recombiner avec les trous de la bande de valence créant ainsi une zone sans charge que l'on appelle zone de déplétion ou zone de désertion par le fait qu'il n'y a que des ions fixes et aucun porteur de charge libre dans cette zone.

Cette charge d'espace fait apparaître un champ électrique interne au niveau de la jonction. Ce dernier va progressivement étouffer l'exode des électrons vers le semiconducteur. L'équilibre finit par s'établir lorsqu'il y a égalisation des niveaux de Fermi.

Au champ électrique créé à l'interface métal-semiconducteur, il va correspondre un potentiel dit de contact (appelé aussi potentiel de diffusion) donné par la différence entre la fonction de travail du métal et celle du semiconducteur:

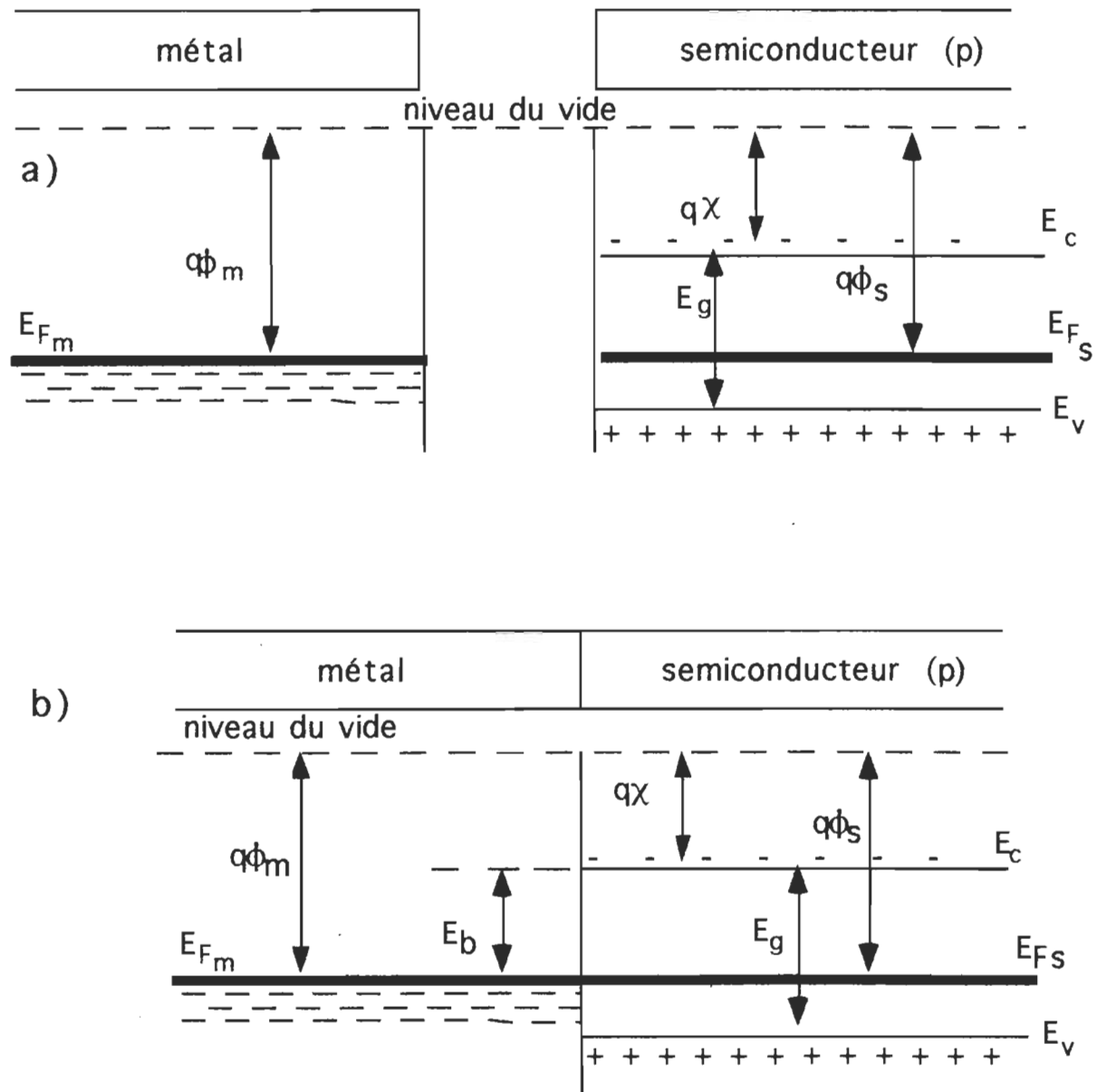


Figure 2. Contact métal-semiconducteur avec $q\phi_m = q\phi_s$: a) avant le contact, b) après le contact.

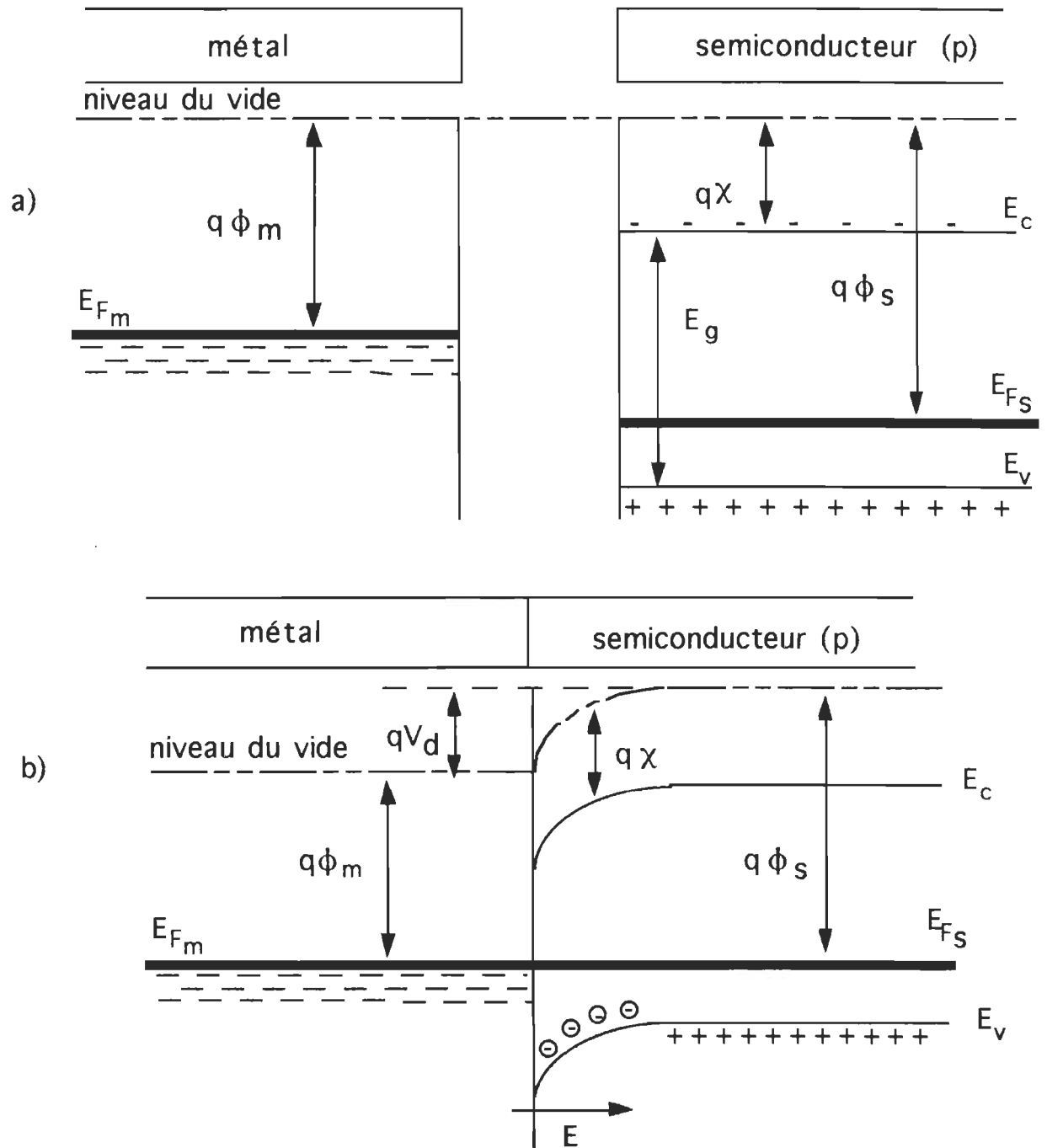


Figure 3. Contact métal-semiconducteur (p) avec $q\phi_m < q\phi_s$:
a) avant le contact, b) après le contact.

$$V_d = \phi_m - \phi_s \quad (2)$$

Ce potentiel constitue une barrière (appelée barrière de potentiel ou barrière de Schottky) pour le mouvement des charges. Ce genre de contact entraînant une apparition d'un champ électrique, et par voie de conséquence celle d'une barrière de potentiel, s'appelle contact rectifiant.

II.1.2.2 Contact ohmique

Dans le cas où le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semiconducteur, la mise en contact des deux matériaux entraîne un flux d'électrons du semiconducteur au métal (figure 4). Cela résulte en une accumulation de trous à la surface du semiconducteur et le champ électrique engendré reste confiné à l'interface. Il en résulte une absence de zone vide de porteurs de charge à l'interface. La conduction y est régie par la loi d'Ohm et la jonction est appelée jonction ohmique.

Dans le cas de nos cellules, la Chl a, semiconducteur de type p [50,51] avec une fonction de travail de 4.5 eV [52], est pris en sandwich entre une électrode d'aluminium avec une faible fonction de travail de 4.17 eV [53] et une électrode d'argent dont la fonction de travail est de 4.95 eV [53]. Si on met les trois éléments en contact, on aura un contact rectifiant du côté de l'interface Al/Chl a et un contact ohmique du côté de la jonction Chl a/Ag (figure 5).

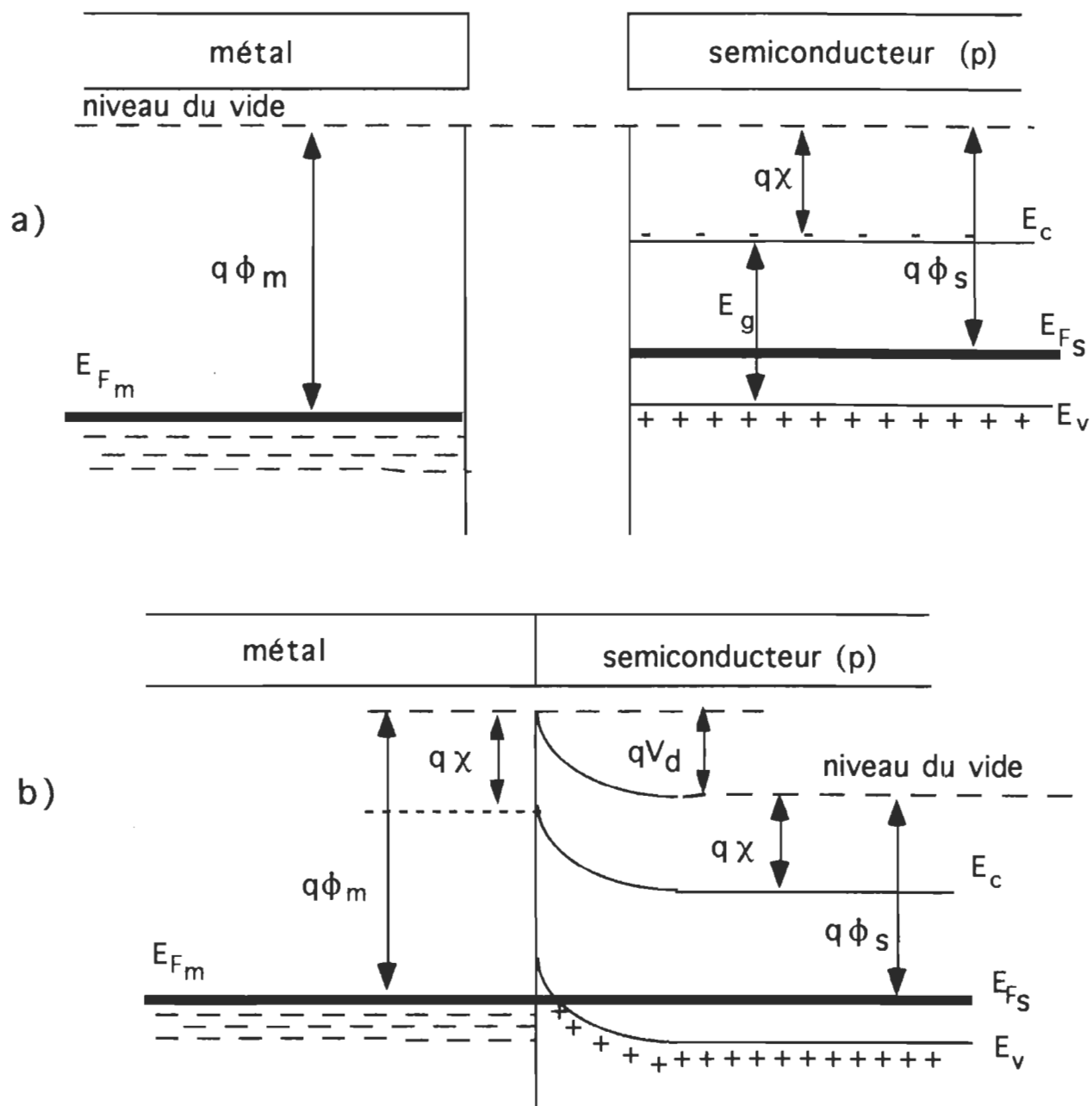
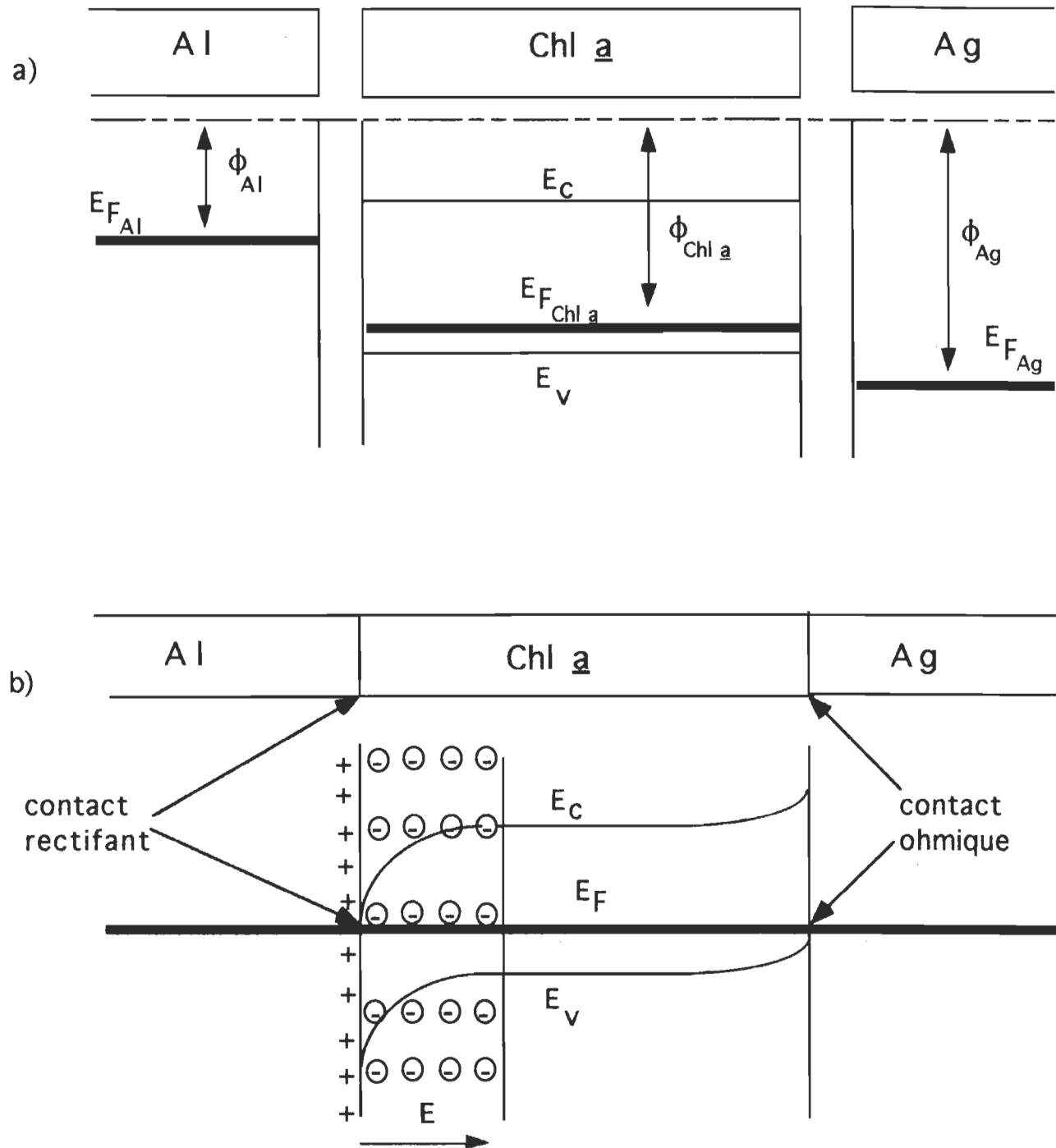


Figure 4. Contact métal-semiconducteur (p) avec $q\phi_m > q\phi_s$

a) avant le contact, b) après le contact.



II.2 Phénomènes électriques

II.2.1 Jonction sous tension

II.2.1.1 Jonction rectifiante

Si on applique une tension à une jonction du type métal-semiconducteur (p) de façon à relier le métal à la borne négative et le semiconducteur à la borne positive de la source de tension, la barrière de potentiel que doivent franchir les électrons pour passer du métal au semiconducteur s'abaisse. Les courbures des niveaux d'énergie E_v de même que la largeur de la zone de désertion diminuent (figure 6b). Un important courant circule alors dans la jonction. On dit que la jonction est polarisée en directe ou dans le sens passant. Si on inverse la tension (figure 6a), la courbure des bandes augmente. La barrière de potentiel augmente aussi et le courant qui circule dans la jonction est très faible. On dit que la jonction est dans le sens bloquant. Le contact est donc redresseur.

II.2.1.2 Jonction ohmique

Lorsqu'on polarise une jonction ohmique (figure 7), quelle que soit la direction de la polarisation, la tension est distribuée dans tout le semiconducteur. Au niveau de l'interface, l'arrivée ou le départ d'un trou dans le semiconducteur est compensée par l'arrivée ou le départ d'un électron dans le métal. Le courant circule donc librement dans les deux sens. La relation entre le courant et la tension sera linéaire et symétrique.

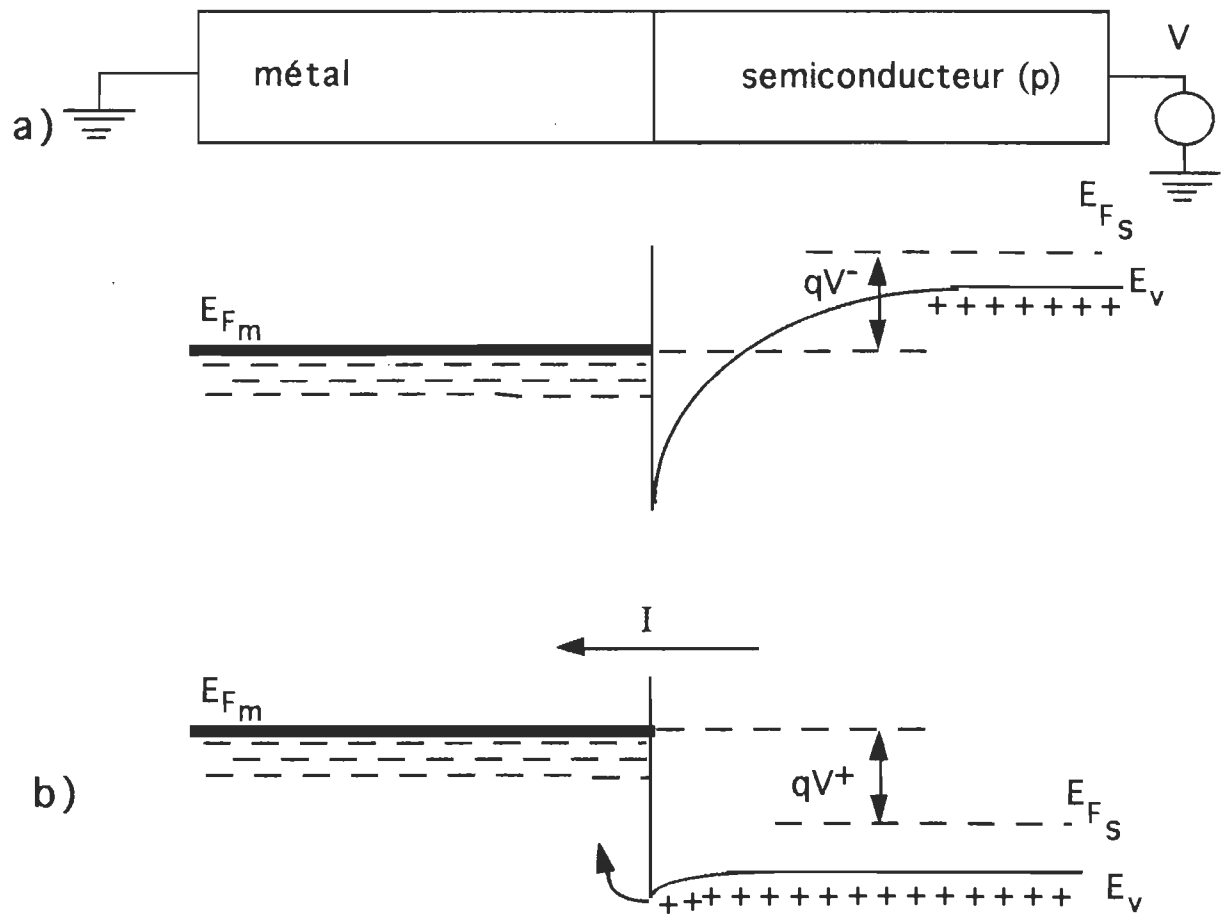


Figure 6. Contact métal-semiconducteur (p) avec $q\phi_m < q\phi_s$ sous polarisation a) inverse, b) directe.

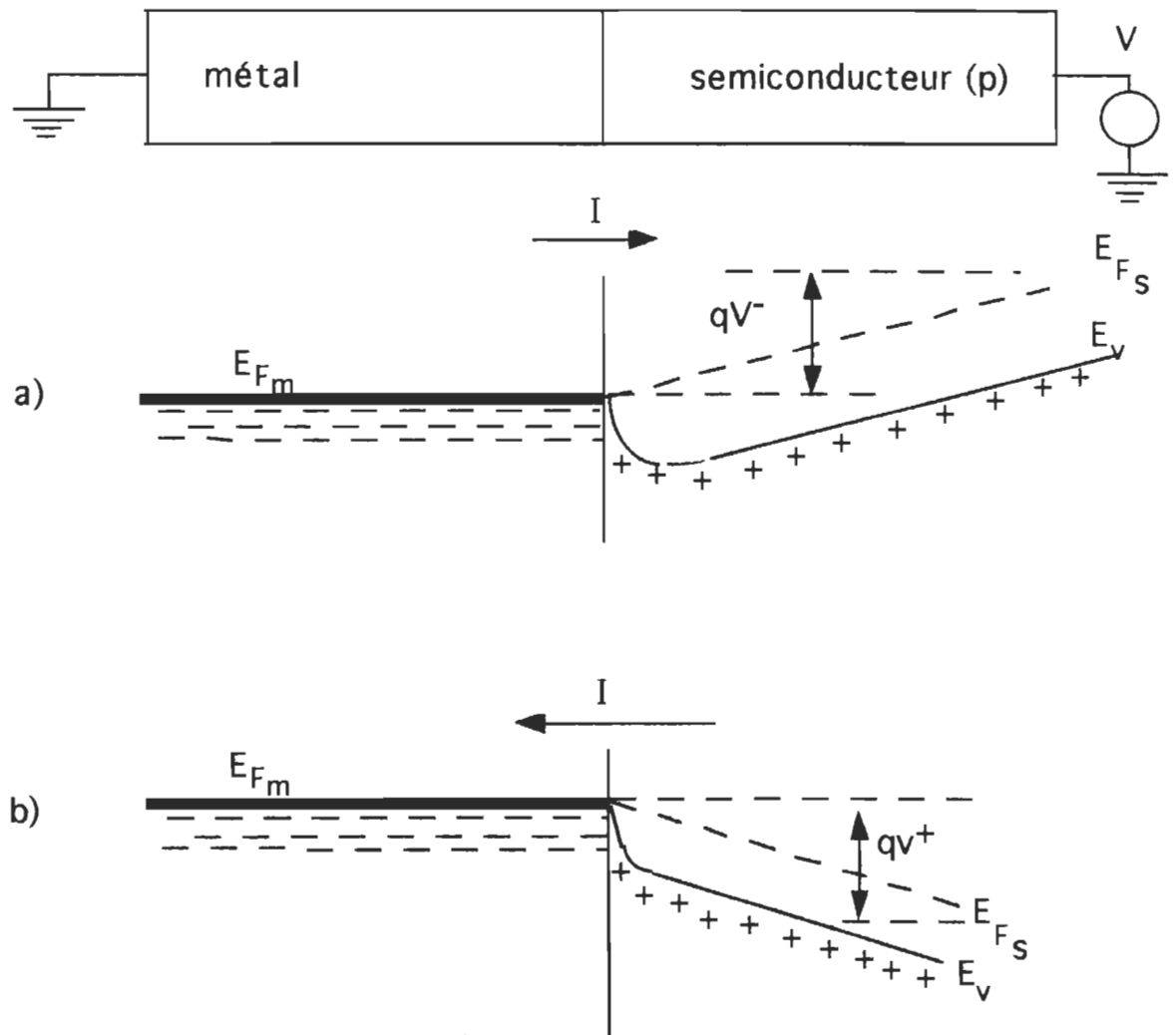


Figure 7. Contact métal-semiconducteur (p) avec $q\phi_m > q\phi_s$ sous polarisation a) inverse, b) directe.

II.2.2 Caractéristiques courant-tension

L'expression reliant le courant (I) à la tension (V) dans le cas d'une diode idéale est donnée par l'équation [47]:

$$I = I_s (e^{qV/kT} - 1) \quad (3)$$

Mais, en général, la caractéristique courant-tension d'une diode réelle diffère sensiblement de celle d'une diode idéale (figure 8). L'expression du courant en fonction de la tension doit tenir compte de la chute de tension dans la région de la charge d'espace et au contact ohmique. Pour cela on introduit un facteur d'idéalité (n) et l'équation caractéristique devient:

$$I = I_s (e^{qV/nkT} - 1) \quad (4)$$

D'autre part, pour tenir compte de l'impédance des électrodes et des fuites de courant qui peuvent avoir lieu dans la jonction, on introduit, dans le circuit électrique équivalent de la diode idéale (figure 9 a) une résistance en série (R_s) ainsi qu'une résistance shunt (R_{sh}) en parallèle à la diode (figure 9 b). L'équation caractéristique s'écrit, dans ce cas, sous la forme:

$$I = I_s \left[e^{\frac{q(V - R_s I)}{nkT}} - 1 \right] + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad (5)$$

L'analyse de la caractéristique courant-tension correspondant à cette équation permet de déterminer les paramètres électriques (R_s , R_{sh} , I_s et n) ainsi que le (ou les) mécanisme (s) de conduction dans les

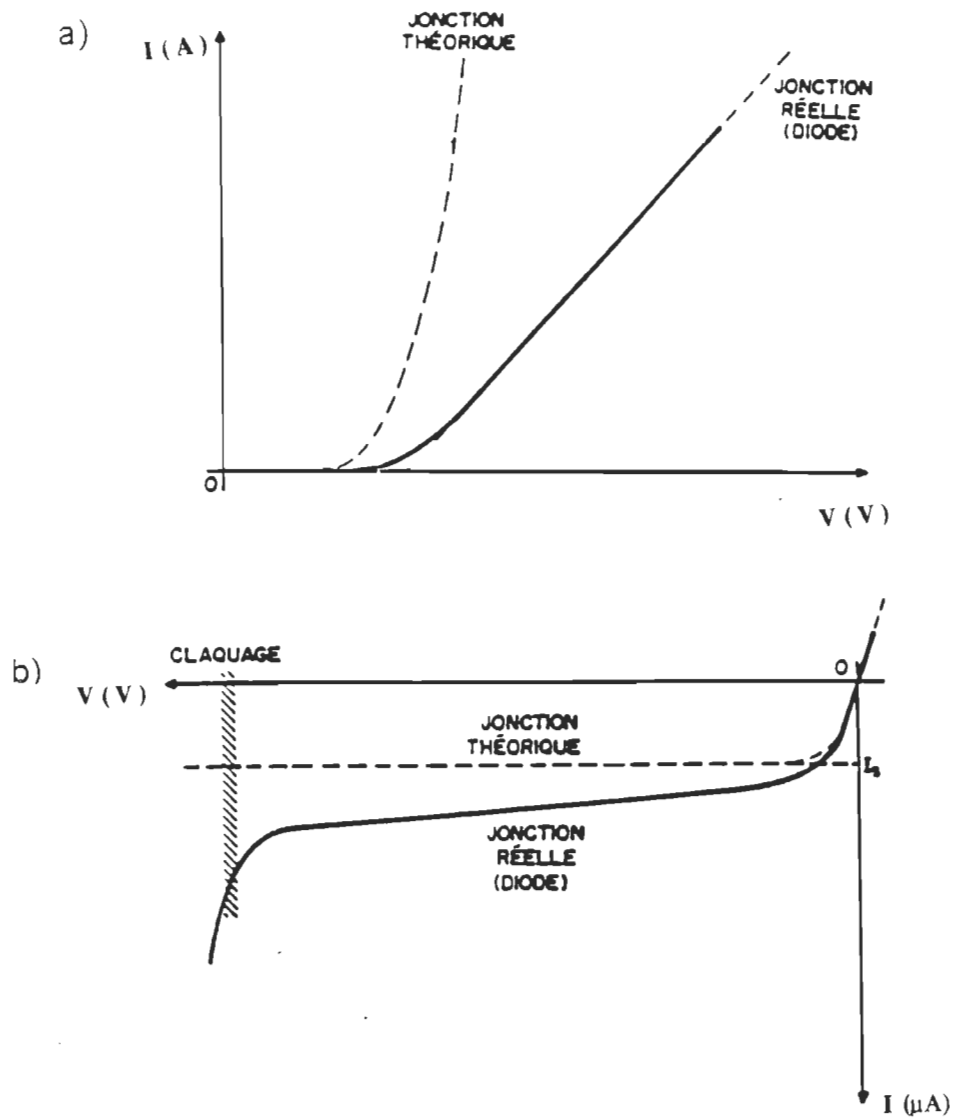
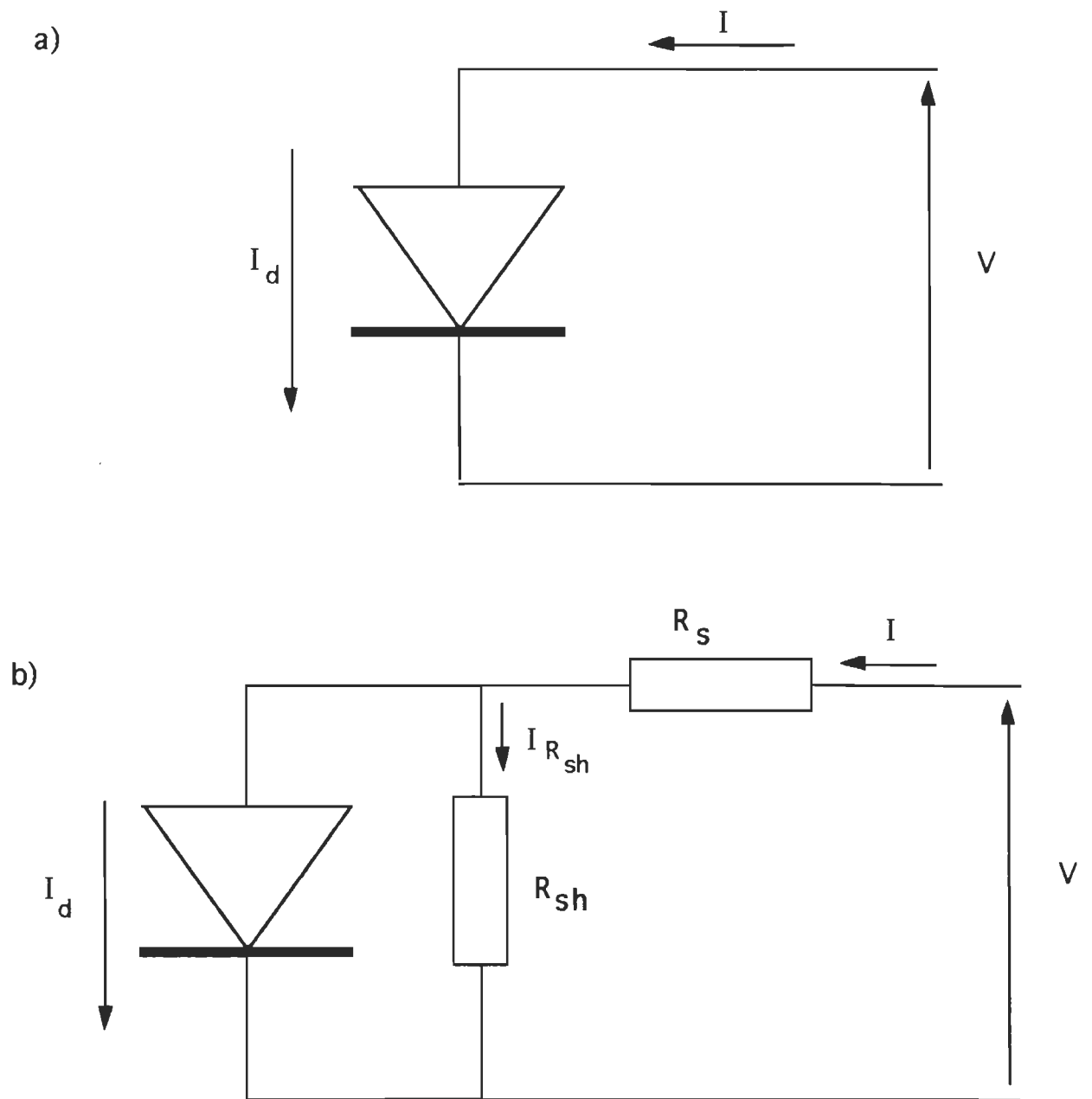


Figure 8. Caractéristiques courant-tension d'une diode réelle et théorique [48]: a) caractéristique directe, b) caractéristique inverse



cellules photovoltaïques. Ces mécanismes sont généralement classés en deux grandes catégories, à savoir:

- Les interfaciaux (émission Schottky [47] et effet tunnel [54, 55]) dans lesquels le flux des porteurs de charge est limité par leur transfert au travers d'une barrière de potentiel aux interfaces.

- Les volumiques (contrôle par la charge d'espace [56] et mécanisme de Poole-Frenkel [57]) dans lesquels le flux des porteurs de charge est limité par des mécanismes intrinsèques au film tel que la densité des porteurs libres, la charge d'espace et le piégeage.

A ces différents mécanismes correspondent différentes équations caractéristiques qui ont déjà fait l'objet d'une étude détaillée dans notre laboratoire [58].

II.2.3 Mesures de capacité

La double couche de charges électriques établie lors de la formation de la jonction rectifiante peut être assimilée à un condensateur dont la capacité est donnée par la relation [49]:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{W} \quad (6)$$

où ϵ , ϵ_0 , A , W représentent respectivement la permittivité du matériau, la permittivité du vide, l'aire de la jonction ainsi que la largeur de la zone de déplétion.

Cette dernière évolue avec la tension appliquée suivant la relation [38]:

$$W = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0(V_d + V)}{qN_a} \right]^{1/2} \quad (7)$$

où N_a représente la densité de charges et V_d la tension de diffusion.

Des expressions de W et C on tire:

$$1/C^2 = \frac{2(V_d + V)}{q\epsilon\epsilon_0 N_a A^2} \quad (8)$$

ou

$$1/C^2 = \frac{2V_d}{KN_a} + \frac{2V}{KN_a} \quad (9)$$

avec

$$K = q\epsilon\epsilon_0 A^2$$

La variation de $1/C^2$ avec la tension appliquée est donc une droite dont l'intersection avec l'axe des tensions et la pente donnent respectivement V_d et N_a lorsque la densité de charge est constante. Dans le cas des cellules à base d'éléments organiques, cette densité de charges n'étant pas toujours constante, la détermination de V_d par la variation de $1/C^2$ avec la tension peut conduire à des valeurs erronées. Ce sont, par conséquent, des valeurs à prendre avec précaution.

II.3 Phénomènes photovoltaïques

II.3.1 Effet photovoltaïque

Dans une cellule photovoltaïque à base de matériaux inorganiques, la génération des porteurs de charge se fait selon un mécanisme relativement simple. L'absorption d'un photon d'énergie plus grande que celle de la bande interdite conduit à une génération directe de paires électron-trou. Dans le cas des cellules à base de pigments organiques, le phénomène se passe autrement. La photogénération des porteurs de charge se fait par un mécanisme excitonique que l'on peut résumer par le schéma de la figure 10 [11].

L'absorption d'un photon crée un exciton qui diffuse à plus ou moins grande distance (longueur de diffusion) dans la masse ("bulk") du pigment. Au cours de cette diffusion, les excitons peuvent s'annihiler en émettant soit de la chaleur, soit de la fluorescence. Ils peuvent aussi se dissocier en libérant l'électron et le trou. Lorsque cette dissociation se fait avant que l'exciton atteigne la zone de charge d'espace, il y aura une forte probabilité de recombinaison des charges créées. Sous l'effet du champ électrique interne, les paires électron-trou qui proviennent de la dissociation des excitons qui a lieu au contact rectifiant, se séparent (figure 11a). Les électrons vont vers le métal et les trous vers le semiconducteur. Il en résulte un courant électrique qui circule dans le circuit extérieur (figure 11b).

La soustraction du courant d'obscurité de ce dernier permet d'obtenir la quantité nette du photocourant issue de l'éclairement.

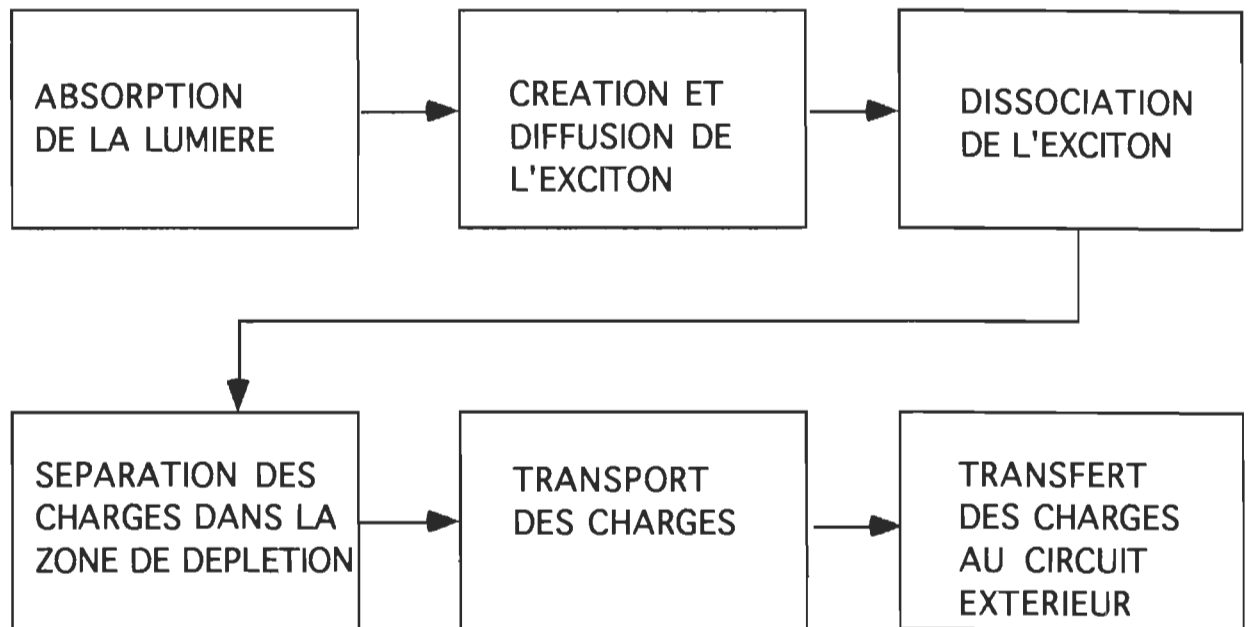


Figure 10. Schéma de principe du mécanisme excitonique dans les cellules photovoltaïques à base de pigments organiques [11].

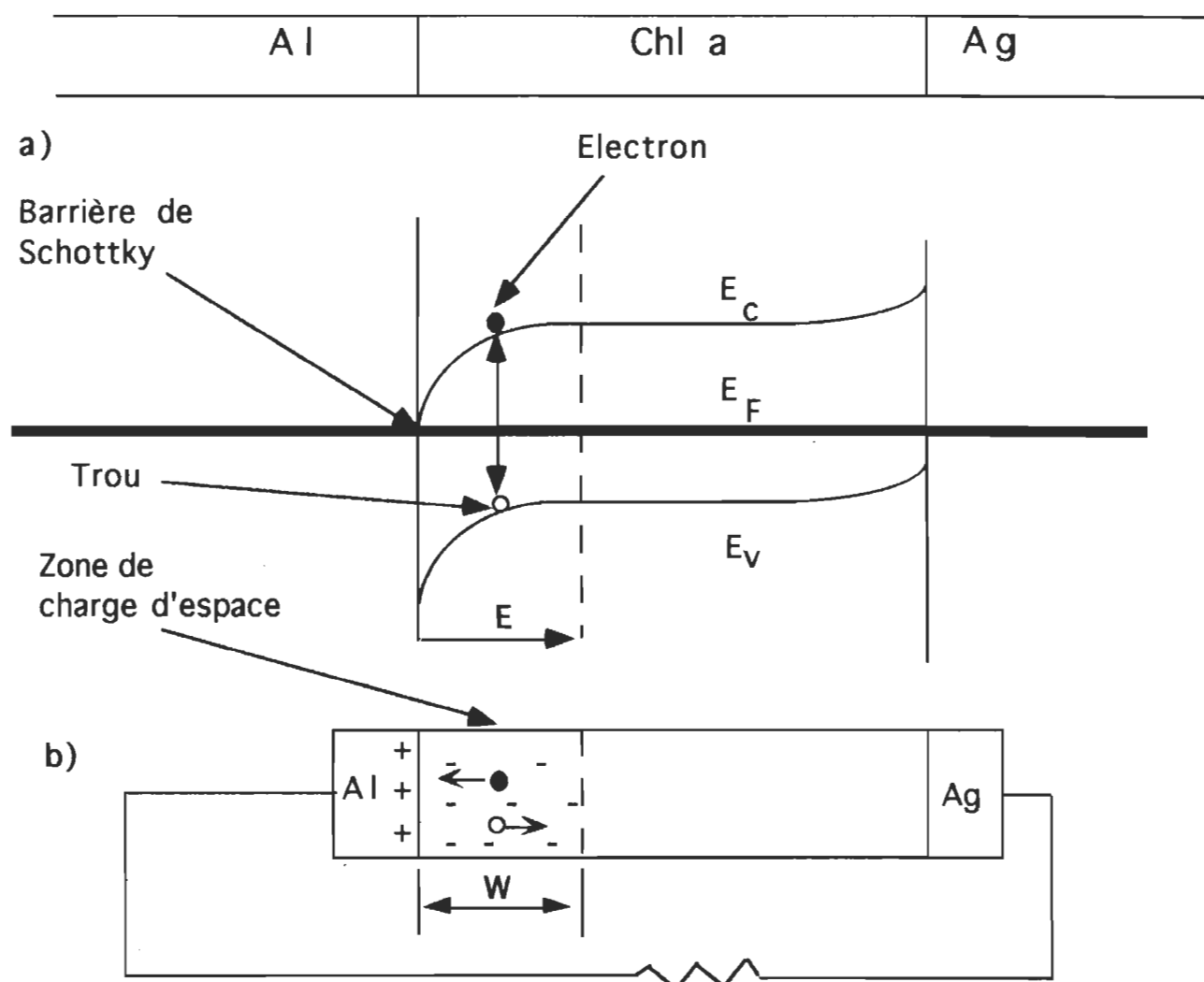


Figure 11. Diagramme d'énergie d'une cellule photovoltaïque du type Al/ Chl a /Ag: a) séparation de la paire électron-trou dans la zone de désertion et b) cellule en court-circuit.

Si on représente la cellule par le circuit équivalent de la figure 12, le courant circulant à travers la résistance de charge (R_c), en tenant compte du sens des courants, est donné par la relation [47]:

$$I = I_{ph} - I_s(e^{qV/nkT} - 1) \quad (10)$$

II.3.2 Puissance débitée par la cellule photovoltaïque

En supposant qu'il n'y ait pas de perte de courant par recombinaison ou par piégeage des charges, la force électromotrice dans la résistance introduite dans le circuit extérieur de la figure 12 correspondra à la tension de circuit ouvert, soit, en faisant $I=0$ dans l'équation (10):

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (11)$$

Le courant électromoteur correspondra au courant de court-circuit, soit en faisant $R_c = 0$ et $V = 0$ dans l'équation (10):

$$I_{cc} = I_{ph} \quad (12)$$

La puissance fournie sera donnée par la relation:

$$P = VI = V[I_{ph} - I_s(e^{qV/nkT} - 1)] \quad (13)$$

Elle est maximale au point défini par [47]:

$$\frac{dP}{dV} = 0 \quad (14)$$

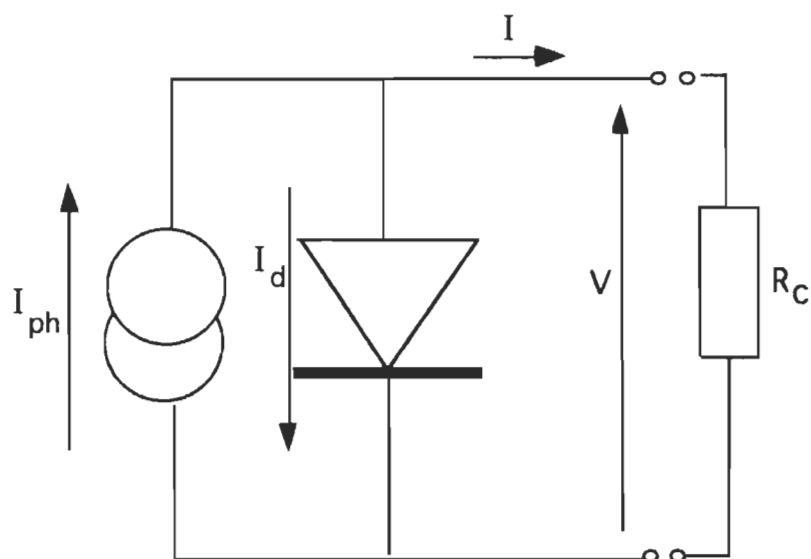


Figure 12. Schéma équivalent d'une diode idéale sous éclairement.

soit:

$$I_{ph} - I_s(e^{qV/nkT} - 1) - VI_s \frac{q}{nkT} e^{qV/nkT} = 0 \quad (15)$$

ce qui donne:

$$(1 + \frac{qV_m}{nkT}) e^{qV_m/nkT} = 1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \quad (16)$$

De (10) et (16) on tire:

$$I_m = I_s \frac{qV_m}{nkT} e^{qV_m/nkT} \quad (17)$$

La puissance maximale débitée par la cellule photovoltaïque sera donnée par l'expression:

$$P_m = V_m I_m \left(V_{co} I_{cc} = \frac{nkT}{q} I_{ph} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \right) \quad (18)$$

La résistance de charge (R_c) permettant d'utiliser la puissance maximale est donnée par l'équation:

$$R_c = \frac{V_m}{I_m} = \frac{nkT}{q} \frac{1}{I_s} e^{(-qV_m/nkT)} \quad (19)$$

Comme on l'a déjà signalé au point II.2.2, dans le cas d'une jonction réelle, deux résistances parasites (R_s et R_{sh}) doivent être introduites dans le schéma équivalent de la cellule photovoltaïque (figure 13a). Dans ce cas, la tension de sortie de la cellule n'est plus égale à la tension aux bornes de la jonction proprement dite. Une

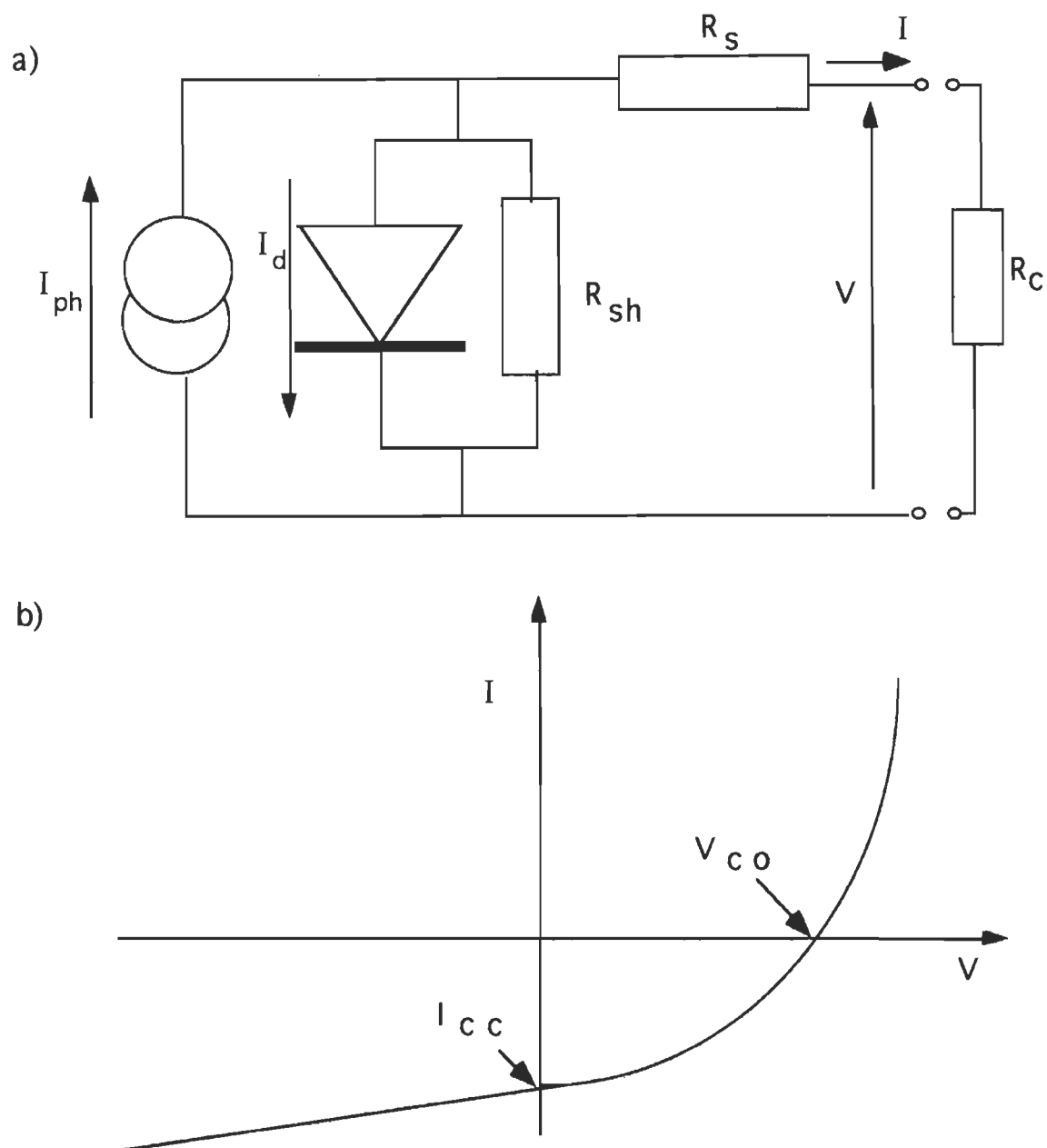


Figure 13. Cellule photovoltaïque sous éclaircment: a) schéma équivalent b) caractéristique I-V.

partie de celle-ci est dissipée au niveau de la résistance série R_s . D'autre part, une partie du courant I_{ph} sera dérivée par la résistance shunt R_{sh} et ne pourra pas être délivrée à la charge. L'équation caractéristique, compte tenu de ces résistances et du sens des courants, est donnée dans ce cas, par la relation:

$$I = I_{ph} - I_s \left[e^{\frac{q(V+R_s I)}{nkT}} - 1 \right] - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (20)$$

La courbe caractéristique correspondant à cette équation est donnée à la figure 13 b. Si $R_s = 0$ et R_{sh} infini, on retrouve l'équation (10). Ces résistances influencent beaucoup les caractéristiques $I - V$ des cellules.

A titre d'exemple, nous reportons à la figure 14 les modifications qu'elles introduisent dans le cas des cellules à base d'éléments inorganiques [43]. Sous l'influence de la résistance série (figure 14 a), la tension de circuit ouvert n'est pas modifiée mais la caractéristique se déforme très rapidement. La résistance shunt quant à elle entraîne une diminution de la tension du circuit ouvert (figure 14 b). Dans le cas des cellules à base de pigments organiques où la résistance série est très grande, la courbe $I-V$ sera très déformée (figure 15)

II.3.3 Facteur de forme et efficacité

On définit le facteur de forme comme étant le rapport de la valeur maximale de la puissance fournie par la cellule (surface

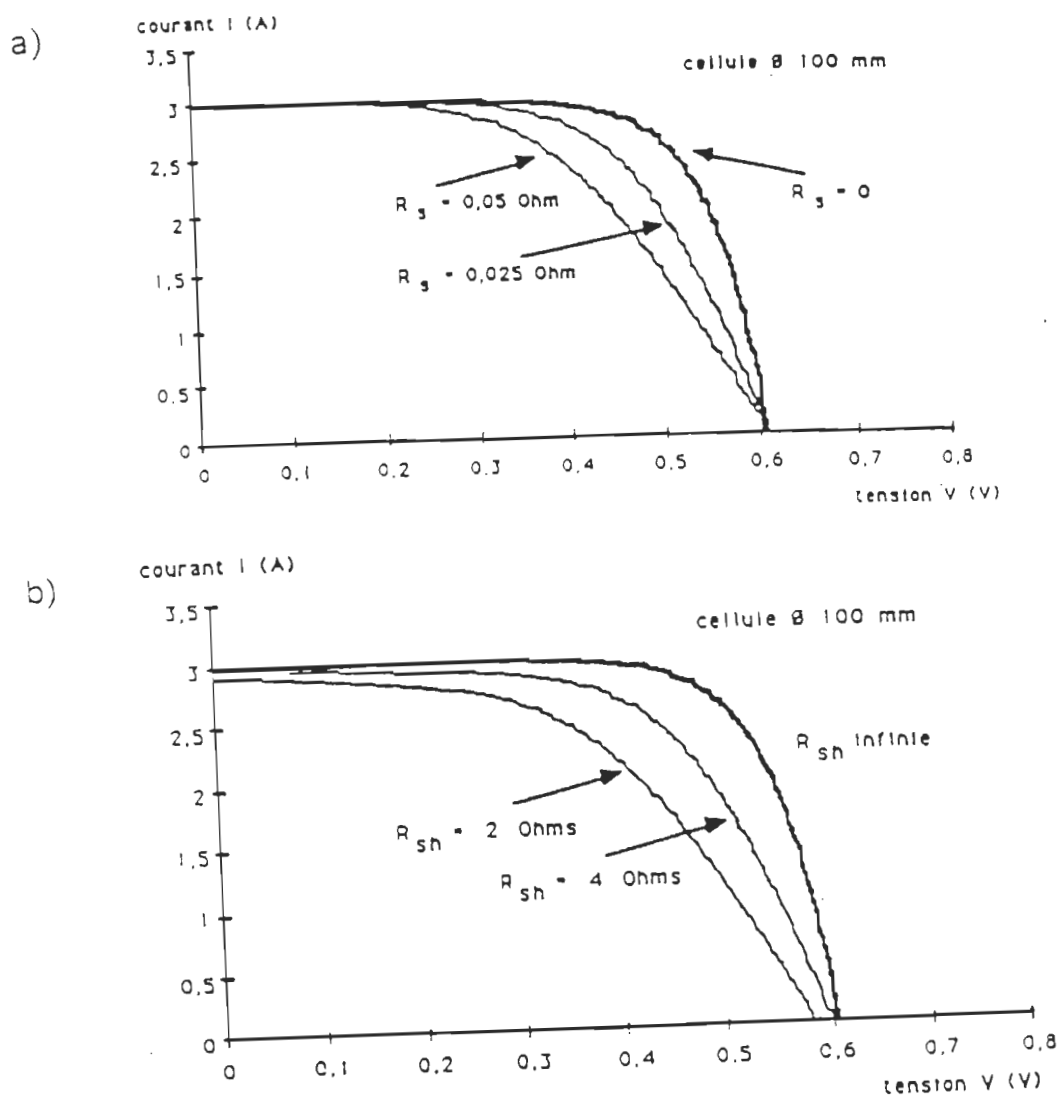


Figure 14. Influence des résistances série et shunt sur la caractéristique I-V d'une cellule à base d'éléments inorganiques [43]: a) influence de la résistance série, b) influence de la résistance shunt

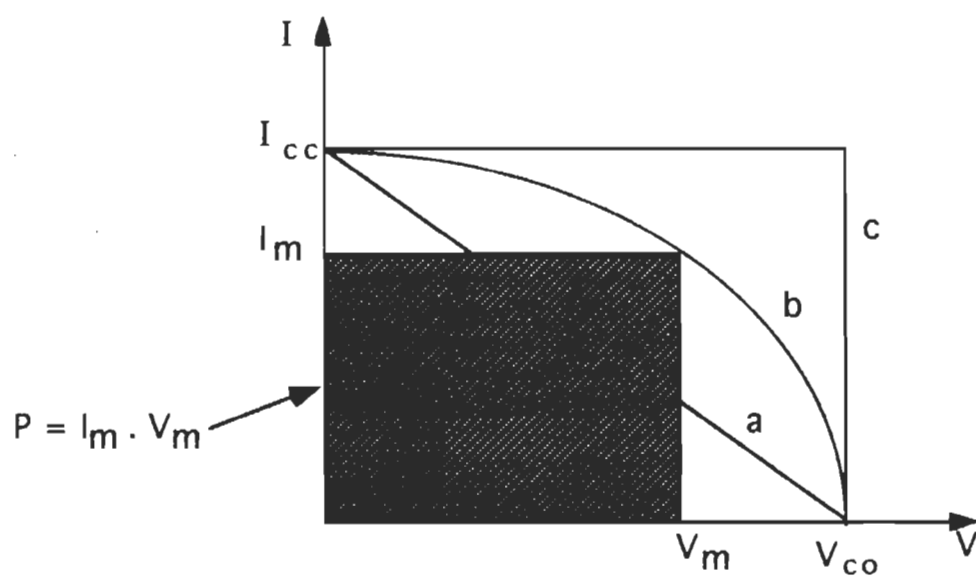


Figure 15. Courbes I-V pour les cellules à base d'éléments organiques: a) avec une grande résistance série, b) avec une petite résistance série, c) cas idéal ($R_S=0$).

hachurée de la figure 15), au produit du courant de court-circuit avec la tension de circuit ouvert [47]:

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} \quad (21)$$

Pour un générateur idéal, on a un facteur de forme égal à 1 puisque dans ce cas, $I_m = I_{cc}$ et $V_m = V_{co}$. Pour les générateurs avec une grande résistance série, il sera de loin inférieur à 1.

Quant à l'efficacité de conversion de l'énergie, on la définit comme étant le rapport de la puissance maximale générée (P_m) à la puissance du rayonnement incident (P_{inc}) sur la surface de la cellule. Elle est donc donnée par la relation suivante:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} = \frac{V_m I_m}{P_{inc}} \quad (22)$$

Elle peut être aussi exprimée en fonction du facteur de forme par la relation [59]:

$$\eta(\%) = FF \frac{I_{cc} V_{co}}{P_{inc}} 100 \quad (23)$$

CHAPITRE III

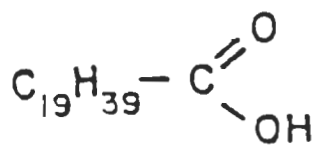
VOLET EXPERIMENTAL

III. 1 Produits

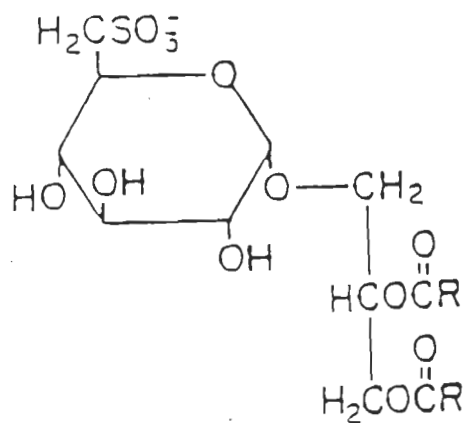
La structure moléculaire des principaux produits utilisés est donnée à la figure 16. La chlorophylle a a été extraite et purifiée dans notre laboratoire par la méthode d'Omata et Murata [60]. Quelques échantillons en provenance de la compagnie Sigma Chem. Co. (St-Louis, USA) furent aussi utilisés sans purification supplémentaire et ont donné des résultats identiques à ceux obtenus avec la chlorophylle a extraite. Le SQDG qui provenait de la compagnie Lipid Products (Nutfield, Surrey, England) ainsi que l'acide arachidique en provenance de la compagnie Applied Sci. Lab. Inc. (State College, PA, USA) ont été employés tel que reçus.

III.2 Fabrication des cellules

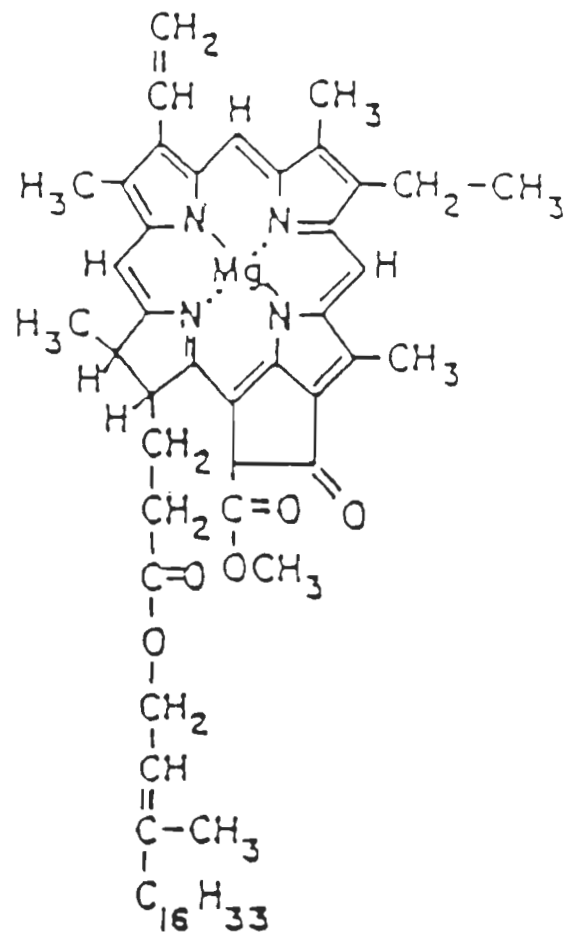
Les cellules photovoltaïques ont été fabriquées en disposant en sandwich les multicouches de Chl a ou de ses mélanges avec le SQDG entre des électrodes d'aluminium (99.999%) et d'argent (99.999%) selon la méthodologie suivante:



Acide arachidique



Sulfoquinovosyldiacylglycérol



Chlorophylle a

Figure 16: Structure moléculaire des principaux produits utilisés

- Des lamelles de verre sont préalablement bien nettoyées à l'éthanol pour enlever les matières organiques qui s'y trouveraient. Elles sont ensuite rincées à l'eau du robinet et mises dans l'acide sulfochromique pendant au moins deux jours. Elles sont ensuite lavées plusieurs fois à l'eau du robinet et à l'eau distillée. Après ce traitement elles sont séchées à l'azote et mises sous vide dans un évaporateur de type Edwards, (Montréal, Canada). Lorsque le vide atteint la valeur de 10^{-6} Torr, on évapore une électrode d'aluminium d'environ 80 Å d'épaisseur. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un senseur (cristal en quartz) qui est relié à un " Thickness monitor " Maxtek de type TM-100 (Californie, USA).

- Pour rendre ces lamelles hydrophobes, on dépose par dessus celles-ci une monocouche d'arachidate de cadmium en utilisant la technique Langmuir-Blodgett. Le chloroforme provenant d'Anachemia Chem. Ltd. (Montréal, Canada) a été utilisé comme solvant d'étalement pour déposer les molécules d'acide arachidique sur une solution tampon Tris-HCl de Sigma Chem. Co. (St-Louis, USA) à 10^{-3} M et pH = 7.5 dans laquelle du chlorure de cadmium provenant de Fisher Sci. (Fair Lawn, USA) à 10^{-4} M fut ajouté. Le transfert de la monocouche sur les lamelles s'est fait à une pression de surface de 30 mN/m.

- 44 monocouches de Chl a ou de ses mélanges avec le SQDG sont déposées sur la monocouche d'arachidate de cadmium. Le chiffre de 44 monocouches a été choisi en référence à l'étude de Lawrence et al. [24] qui ont établi qu'à cette épaisseur correspondait le maximum d'efficacité de conversion énergétique pour les cellules

photovoltaïques des films Langmuir-Blodgett de Chl a. La déposition se fait à une pression de surface de 20 mN/m, une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et un taux d'humidité d'environ $40 \pm 5\%$. La sous-phase utilisée était un tampon de phosphate de sodium dibasique (Na_2HPO_4) à 10^{-3} M de Acp Chem. Inc. (Montréal, Canada) ajusté à un $\text{pH} = 8$ à l'aide de phosphate de sodium monobasique monohydraté ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de Sigma Chem.Co. (St-Louis, USA). Un mélange d'hexane-éthanol avec un rapport volumique de 9:1 respectivement a servi pour la préparation des solutions de Chl a ou ses mélanges avec le SQDG. Tous les solvants utilisés ont été distillés avant leur usage.

- La fabrication des cellules est complétée par évaporation sous un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr d'une électrode d'argent ($\approx 25\%$ de transparence). La surface active de la cellule photovoltaïque ainsi constituée est de 0.45 cm^2 . Sur la figure 17, nous donnons une représentation schématique des différentes composantes de la cellule.

Dans tout ce qui suit, les cellules constituées à base de Chl a pure seront représentées sous la forme Al/Chl a /Ag tandis que celles constituées à base du mélange Chl a -SQDG seront dénotées par Al/Chl a - SQDG(1:0.025)/Ag et Al/Chl a - SQDG(1:0.25)/Ag. Les chiffres entre parenthèses représentent le rapport molaire entre la Chl a et le SQDG respectivement. Soulignons que toutes les tentatives de fabriquer des cellules ayant des proportions molaires du SQDG supérieures à 0.25 se sont soldées par un échec. La monocouche devient instable et difficile à transférer sur la lamelle.

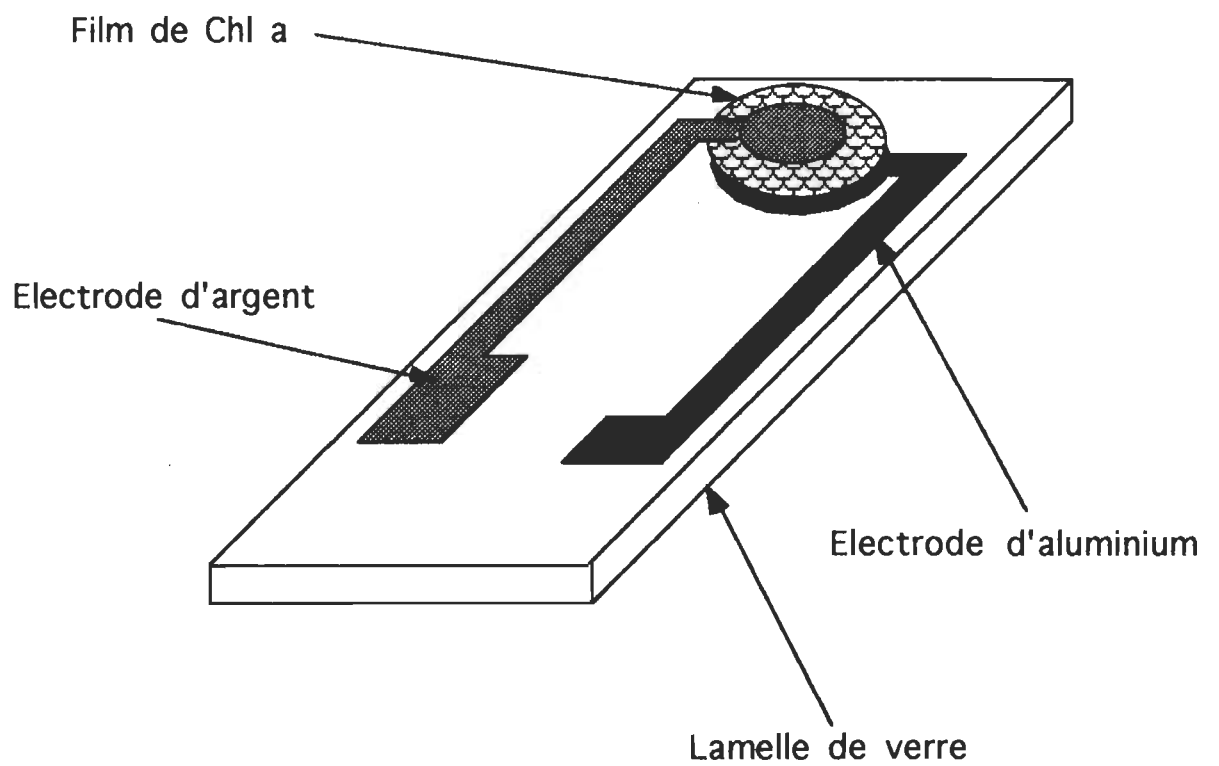


Figure 17. Représentation schématique des composantes d'une cellule photovoltaïque.

III.3 Dispositifs de mesure

III.3.1 Mesures spectroscopiques

L'appareil utilisé pour prendre les mesures spectroscopiques, est un spectrophotomètre UV-VIS de type HP8452A qui provient de la compagnie Hewlett Packard (Montréal, Canada). Il est relié à un micro-ordinateur IBM, modèle 8530-021 de la compagnie IBM corporation (New York, USA).

IV.3.2 Mesures photovoltaïques

Pour prendre les mesures photovoltaïques, on place les cellules dans une cage de Faraday afin de prévenir toute perturbation électrique extérieure. La figure 18 donne les différentes composantes du dispositif de mesure. Une lampe tungstène-halogène de 50 W de la compagnie Oriel Corporation (Stanford, USA) à intensité contrôlée éclaire l'échantillon. Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde d'illumination.

L'énergie lumineuse irradiée sur l'échantillon est mesurée avec une photodiode reliée à un radiomètre de United Detector Technology, (Hawthorne, USA). Le courant et la tension développés par les cellules sont mesurés avec un électromètre Keithley 616 de Digital Electrometer, (Tauton, USA). Une boîte de résistances variables fabrication maison a été utilisée pour les mesures du photocourant et de la phototension.

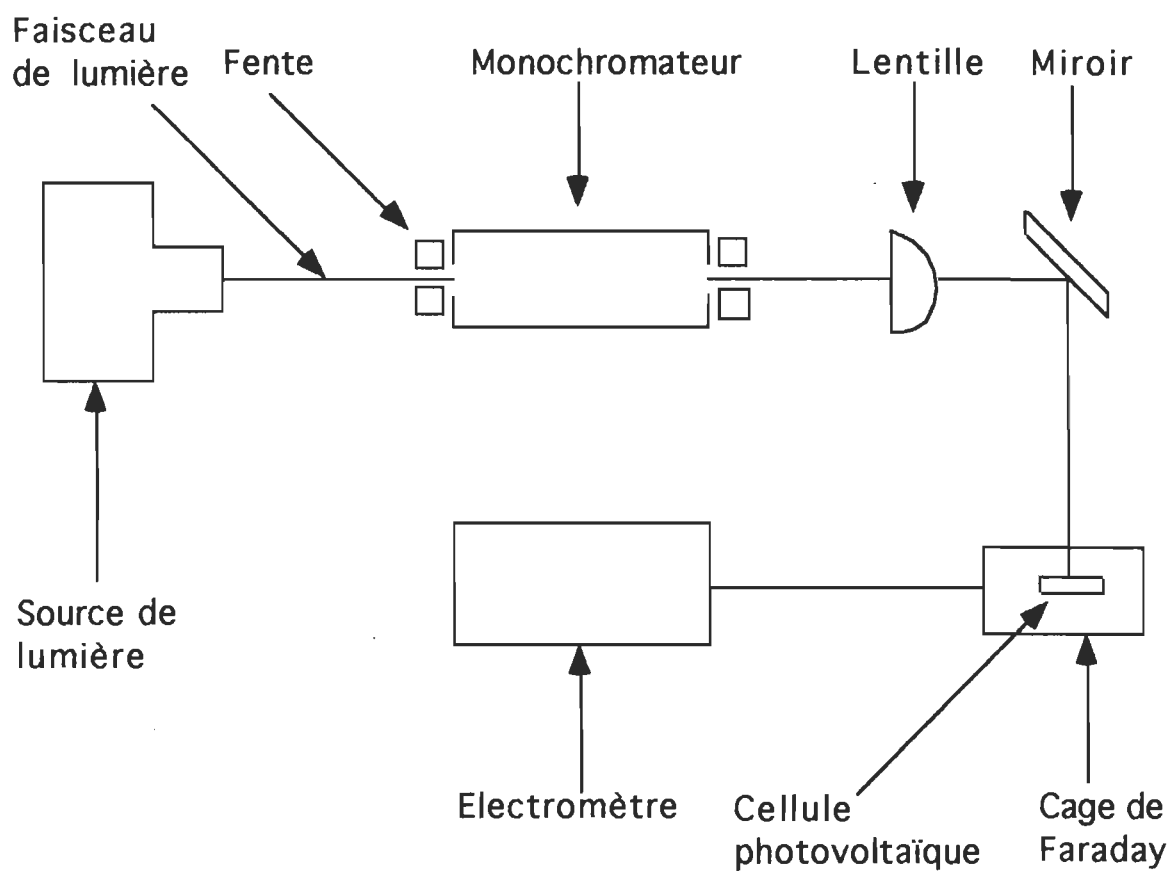


Figure 18. Schéma du dispositif des mesures photovoltaïques.

III.3.3 Mesures I-V

Les mesures du courant en fonction de la tension ont été prises avec le dispositif illustré à la figure 19. Les cellules photovoltaïques sont placées dans une cage de Faraday. Une rampe de tension DC entre -1.5 V et 1.5 V est appliquée à 1 mV/s à l'aide d'une carte d'interface ADALAB connectée à un micro-ordinateur Apple II de la compagnie Apple Computer Inc. (Cupertino, USA) qui sert en même temps à l'acquisition des données. Le courant est mesuré à l'aide d'un picoampèremètre Keithley 485 de la compagnie Keithley Instruments Inc. (Cleveland, USA).

III.3.4 Mesures de capacité

Pour les mesures de la capacité de jonction des cellules, un générateur de fonctions d'ondes triangulaires (fabriqué dans notre laboratoire) applique sur la cellule une tension d'amplitude V_0 et de fréquence f (pouvant varier de 100 à 0.005 Hz). Le courant résultant est détecté et amplifié par un convertisseur courant-tension (fabriqué lui aussi dans notre laboratoire) avec des gains variant de 10^3 à 10^8 V/A. Le convertisseur est interfacé à un micro-ordinateur Apple Plus II et un oscilloscope permet de visualiser les courbes de réponse courant-tension. La figure 20 donne le schéma de principe d'un tel dispositif.

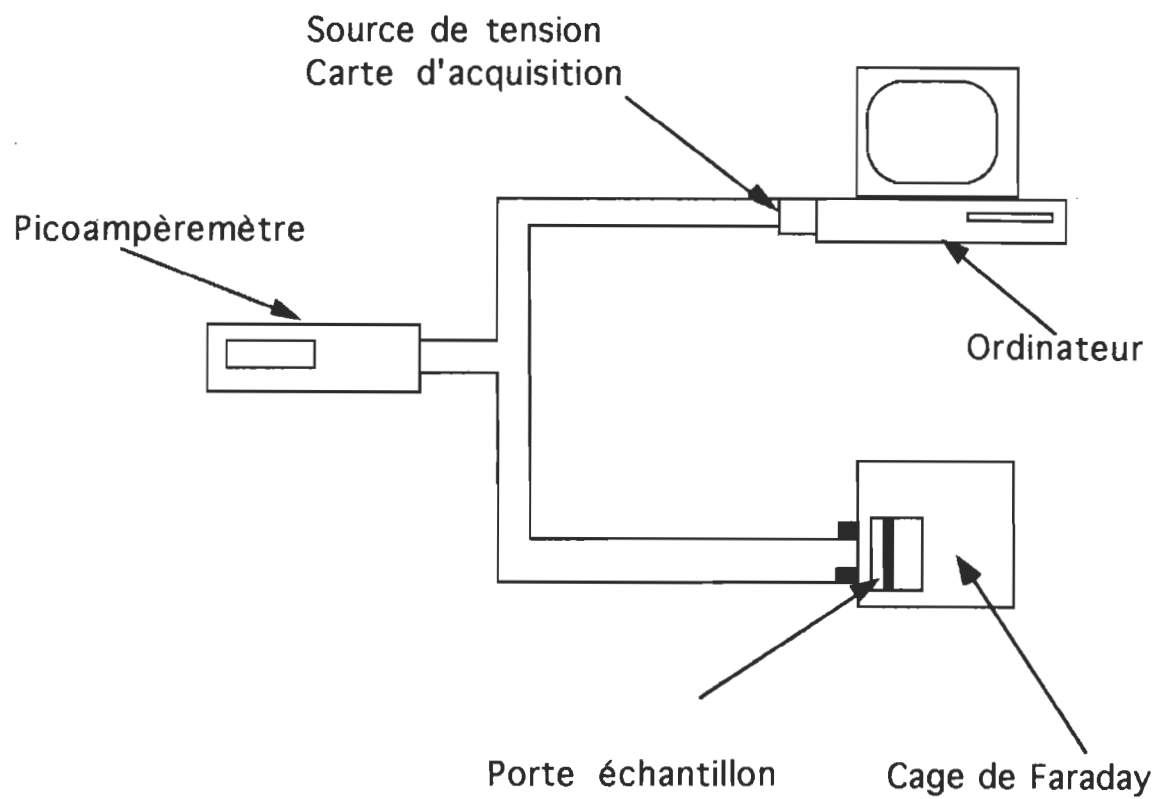


Figure 19. Dispositif des mesures I-V.

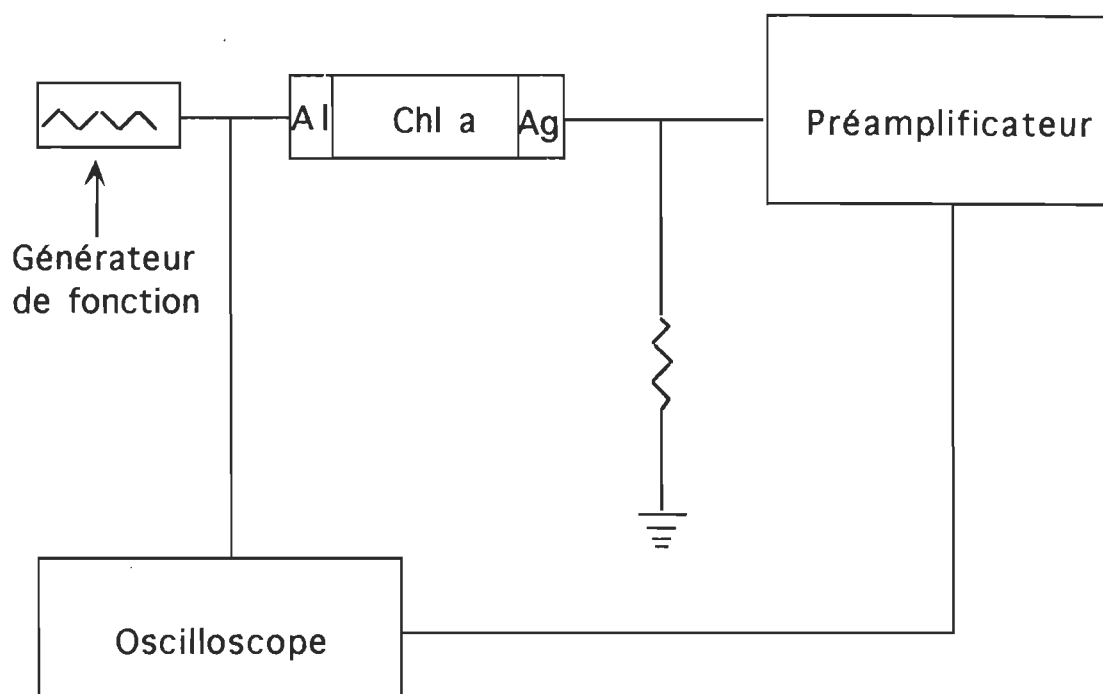


Figure 20. Schéma de principe des mesures de capacité.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Propriétés photovoltaïques

IV.1.1 Spectres d'action et spectre d'absorption

Comme on l'a déjà souligné au chapitre 2 (point II. 3. 1.), dans les semiconducteurs organiques, la photogénération des porteurs de charge se fait suivant un mécanisme excitonique. L'absorption de la lumière par le pigment entraîne la création d'excitons qui peuvent diffuser à travers les multicouches de pigment jusqu'à une certaine distance λ (longueur de diffusion de l'exciton) avant de se dissocier en porteurs de charge ou de disparaître par désactivations radiatives ou non radiatives. Seuls les excitons qui sont créés dans la zone de charge d'espace ou ceux qui parviennent à s'y rendre sont susceptibles de donner lieu au photocourant circulant dans le circuit extérieur.

En effet, la présence du champ électrique interne dans cette zone permet la séparation des paires électron-trou en charges libres de circuler dans le circuit extérieur. La dissociation des excitons en dehors de cette zone donne lieu à des recombinaisons de charges étant donné qu'il n'y a rien pour séparer ces dernières aussitôt qu'elles sont dissociées. Si on représente l'épaisseur de la zone de charge d'espace

par W et si on tient compte de la longueur de diffusion (λ) des excitons, on aura que la région active de la cellule s'étend sur une distance de $W+\lambda$. Lawrence et al. [24] ont estimé cette distance à 32 ± 4 monocouches avec une longueur de diffusion de $20.8 \text{ nm} < \lambda < 41.6 \pm 5.2 \text{ nm}$ dans le cas des cellules à base de Chl a. D'autres travaux rapportent des valeurs de $\lambda = 20 \text{ nm}$ pour la Chl a en multicouches [19], $\lambda < 50.0 \text{ nm}$ pour un film d'octaéthylporphine polycrystallin [61], $\lambda = 23 \text{ nm}$ pour la tétraphénylporphine non-métallique [62] ainsi que $\lambda = 30 \text{ nm}$ pour la phthalocyanine non-métallique [63].

Pour un assemblage de 44 monocouches de Chl a, la valeur de $W+\lambda$ étant très proche de celle de l'épaisseur du film en sandwich entre les électrodes, on aura que, quel que soit le côté qu'on éclaire, les excitons pourront se rendre jusqu'à la zone de charge d'espace. C'est ce qui explique que les spectres d'action (exprimant la variation du photocourant à tension nulle en fonction de la longueur d'onde excitatrice) obtenus en éclairant du côté de l'aluminium ou du côté de l'argent (figure 21) ont tous deux la même allure et sont à peu près parallèles au spectre d'absorption de la Chl a. Soulignons qu'afin de mieux établir cette comparaison entre le spectre d'absorption et les spectres d'action, ces derniers ont été corrigés en fonction de l'intensité de la lampe et normalisés à la longueur d'onde correspondant au maximum de photocourant dans le rouge. La ressemblance des spectres d'action avec celui du spectre d'absorption a été rapportée dans plusieurs études sur les semiconducteurs organiques lorsque les cellules sont éclairées du côté du contact

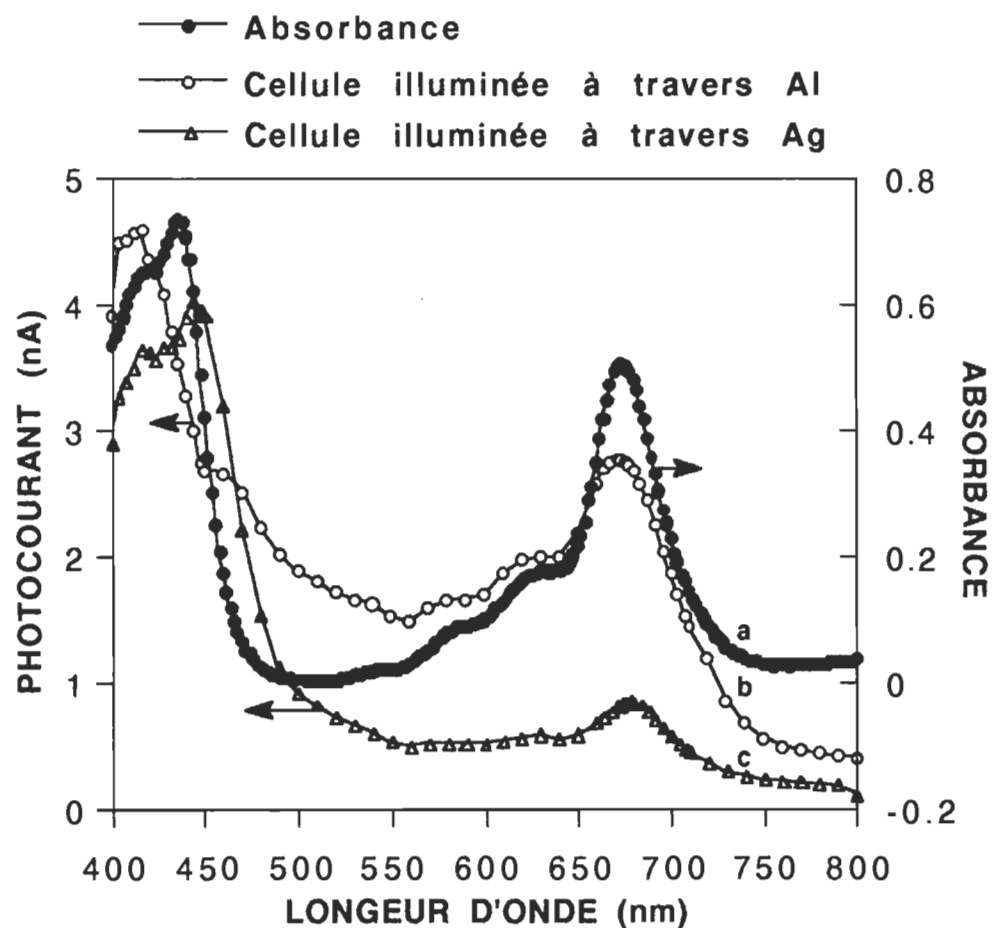


Figure 21. a) spectre d'absorption d'une cellule du type Al/Chl a - SQDG(1:0.025)/Ag, b) son spectre d'action lorsqu'elle est éclairée du côté Al avec $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ et c) spectre d'action de la même cellule éclairée du côté Ag avec la même intensité.

rectifiant [2,17,21,24].

Toutefois, la plupart de ces études ont fait état de spectres d'action inversés par rapport aux spectres d'absorption pour les cellules dont l'épaisseur du film est très grande par rapport à la largeur de la zone de charge d'espace si elles sont éclairées du côté de la contre électrode. Cela est expliqué par le fait que, comme on l'a déjà souligné plus haut, compte tenu de la grande épaisseur du film, il y a une grande probabilité que les paires électron-trou créées à l'interface pigment/contre électrode ou dans la masse (bulk) du pigment se perdent soit par recombinaison soit par désactivation radiatives ou non radiatives. Si l'épaisseur du pigment est très mince comme c'est le cas dans nos cellules, la zone de charge d'espace couvrira une grande partie de l'épaisseur du pigment de sorte que même les excitons créés du côté de la contre électrode pourront se rendre facilement à la zone active.

Il faut noter cependant que, comme on le voit sur la figure 21, même dans ce cas, le photocourant produit lorsqu'on éclaire du côté de la contre électrode reste plus faible par rapport à celui que l'on a lors de l'illumination du côté de l'électrode de base. Cela est dû au fait que le champ électrique créé dans la zone de désertion décroît avec la distance à partir de l'interface aluminium/pigment, ce qui entraîne une diminution du rendement quantique de génération de charge à l'interface pigment/argent et résulte ainsi en un photocourant plus faible.

IV.1.2 Caractéristiques I- V en mode photovoltaïque

IV.1.2.1 Courant et tension d'obscurité

Toutes les cellules étudiées génèrent un courant de court-circuit et une tension de circuit ouvert à l'obscurité qui varient d'une cellule à l'autre. Cet effet dit de batterie a été rapporté dans plusieurs travaux sur les pigments organiques. Jones et al. [19] par exemple, rapportent une tension à l'obscurité qui varie entre 400 et 600 mV et qui persiste pendant des heures et augmente en fonction du nombre de monocouches pour des cellules du type Al/Chl a /métal. En changeant l'atmosphère d'oxygène par une atmosphère d'azote, ces chercheurs ont constaté que le signal à l'obscurité diminue quelle que soit l'épaisseur du film. En comparant des cellules de types Al/Chl a /Ag à des cellules du type CdS/Chl a /Ag, Oueriagli [58] a constaté que le signal à l'obscurité est plus important aussi bien en courant qu'en tension, dans les cellules du type Al/Chl a /Ag. En étudiant des cellules photovoltaïques à base de phtalocyanines, Fan et Faulkner [3] ont observé un courant d'obscurité de l'ordre de 10^{-10} A qui disparaît lorsque l'électrode d'aluminium est substituée par une électrode d'indium. Par traitement de l'électrode d'aluminium au dichromate, Lawrence et al. [64] ont observé une forte diminution du courant d'obscurité. De plus, ce dernier devient indépendant de l'humidité contrairement à celui qu'on obtient sans traitement au dichromate qui dépend énormément du taux d'humidité. Toutes ces expériences poussent à croire que le courant d'obscurité serait relié à une possible réaction électrochimique entre l'électrode d'aluminium qui

est, dans la plupart des cas, le métal utilisé comme électrode de base et les molécules d'eau et/ou d'oxygène atmosphérique. La libération thermique des porteurs de charge localisés dans des pièges peu profonds est une autre possibilité souvent évoquée par les chercheurs [3,12,13,20]. Ces charges une fois libérées se déplaceraient sous l'influence du champ électrique interne qui existe à l'interface métal/pigment. Afin d'avoir uniquement les courants et tensions dus à l'effet de la lumière, nous ne considérerons, dans tout ce qui suit, que des valeurs où on aura soustrait celles de l'obscurité.

IV.1.2.2 Photocourant de court-circuit

Lorsqu'on éclaire les cellules photovoltaïques, on observe une augmentation du courant par rapport au courant à l'obscurité. Cela est dû aux phénomènes de photogénération de porteurs de charge que l'on a déjà évoqué plus haut (point IV.1.1). Les photocourants observés sont généralement faibles et dépendent de l'intensité lumineuse incidente. La variation du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse pour les différentes cellules étudiées est décrite par la relation [65]

$$I_{cc} = D I_{inc}^{\gamma} \quad (24)$$

D étant une constante de proportionnalité et γ l'exposant de lumière. La valeur de ce dernier peut être déterminée en portant sur graphique $\ln I_{cc}$ en fonction de $\ln I_{inc}$ (Figure 22). Les valeurs trouvées pour nos cellules sont respectivement de 0.91 pour la Chl a pure, 0.90 pour Al/Chl a - SQDG(1:0.025)/Ag et 0.71 pour Al/Chl a - SQDG(1:0.25)/Ag. Elles se comparent assez bien avec celles qu'on trouve dans la

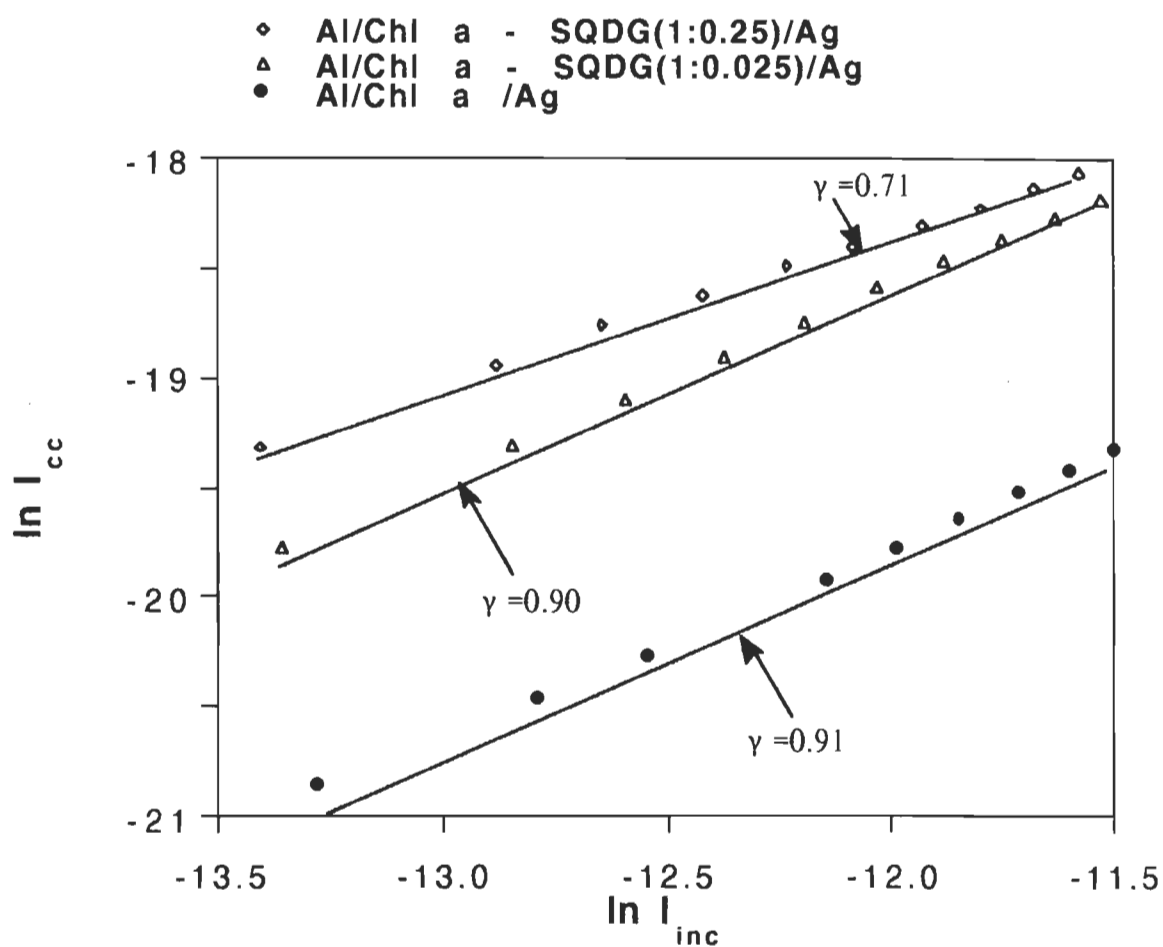


Figure 22. Courbes de $\ln I_{cc}$ en fonction de $\ln I_{inc}$ pour les différents types de cellules.

littérature pour la Chl a [20,24,26] ainsi que pour plusieurs autres semiconducteurs organiques [4,6,7,66]. Le caractère sous-linéaire de ces valeurs est attribué à la présence de pièges distribués exponentiellement dans la bande interdite des semiconducteurs [65]. Selon cette théorie, dans les systèmes où les taux de génération de charges sont proportionnels à l'intensité lumineuse incidente, la présence de ces pièges mène à la relation suivante:

$$I_{ph} = K \times (I_{inc})^{\frac{T}{T+T_c}} \quad (25)$$

où T est la température absolue et T_c est la température caractéristique d'une distribution exponentielle de pièges. Comme en général $T_c \geq T$, on aura $1/2 \leq \gamma \leq 1$.

IV.1.2.3 Phototension de circuit-ouvert

Comme on l'a déjà vu au point II.3.2 (page 28), on peut supposer que la tension mesurée à $R_c = 1000 \, \Omega$ correspond à la phototension de circuit-ouvert que fournit la cellule. Elle est liée au photocourant de court-circuit par la relation donnée par l'équation 11 (page 28). Dans le cas où $I_{cc} / I_s \ll 1$ cette équation peut se mettre sous la forme suivante:

$$\ln I_{cc} = \frac{qV_{co}}{nkT} + \ln I_s \quad (26)$$

Le graphique de $\ln I_{cc}$ en fonction de V_{co} permet alors, à partir de la pente de la droite obtenue, de déterminer la valeur de n et déduire celle de I_s à partir de l'intersection de la droite avec l'axe de

In I_{cc} . La figure 23 montre le graphique obtenu pour une cellule du type Al /Chl a /Ag. Les valeurs de n et I_s dans ce cas sont, respectivement, $n = 4.3$ et $I_s = 2.5 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$. Le même raisonnement appliqué aux autres types de cellule nous a donné $n = 5.6$ et $I_s = 4.8 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ pour Al/Chl a - SQDG(1:0.025)/Ag ainsi que $n = 1.1$ et $I_s = 1.2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ pour Al/Chl a - SQDG(1:0.25)/Ag. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles que rapporte Diarra [67] pour des cellules à base de monocouches de Chl a et de mélanges Chl a - canthaxantine. Elles sont aussi comparables à celles que nous avons trouvées à partir des caractéristiques courant-tension que nous présentons à la section IV.2.1 du présent chapitre. Soulignons toutefois que, dans le cas des cellules du type Al/Chl a - SQDG(1:0.25)/Ag, la valeur de n trouvée à partir des caractéristiques I-V est très grande par rapport à celle calculée par la méthode qui précède. Cela est dû, comme nous le verrons plus loin, au fait que le calcul avec les caractéristiques I-V peut conduire à des surestimations lorsque la résistance shunt n'est pas très grande par rapport à la résistance série, ce qui est le cas dans ce type de cellules. Signalons aussi que les cellules utilisées pour les mesures photovoltaïques ne sont pas les mêmes que celles sur lesquelles les caractéristiques courant-tension ont été prises. Cette dernière observation expliquerait en même temps les différences qu'on observe dans les valeurs des courants de saturation.

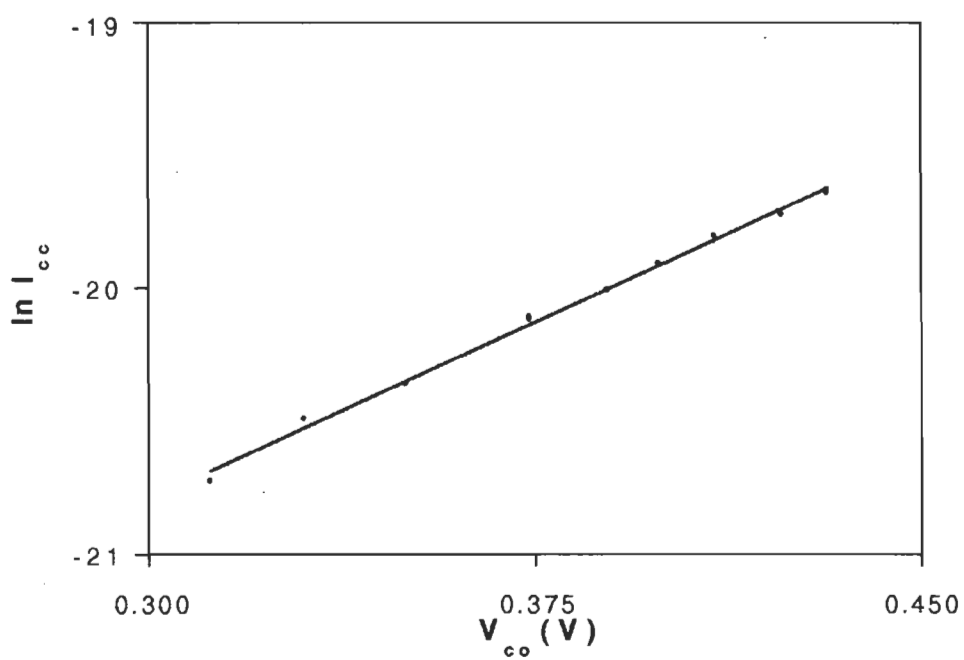


Figure 23. Courbe de $\ln I_{cc}$ en fonction de V_{co} pour une cellule à base de Chl a pure.

IV.1.2.4 Photocourant en fonction de la phototension

Comme on vient de le voir dans les deux points qui précèdent, lorsqu'une cellule photovoltaïque est court-circuitée, on enregistre un courant de court-circuit égal à la totalité du photocourant produit. Aucune puissance n'est cependant produite puisque la tension est nulle. Si la cellule est en circuit-ouvert, on mesure une tension de circuit-ouvert mais là aussi aucune puissance ne peut être extraite puisque le courant dans le circuit est nul. Si une résistance de charge (R_C), non nulle et non infinie, est placée aux bornes de la cellule comme dans la figure 13 (page 31), on se trouve dans un cas intermédiaire entre le court-circuit et le circuit-ouvert. En faisant varier cette résistance sous une intensité lumineuse constante et en enregistrant le photocourant produit, on établit la caractéristique courant - tension de la cellule en mode photovoltaïque. En vue de tracer de telles caractéristiques dans le cas de nos cellules, nous avons mesuré le photocourant en faisant varier la résistance de charge de 0 à 1000 M Ω sous une intensité lumineuse de 21 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ au maximum d'absorption dans la région rouge du spectre visible (~672 nm). La tension (V_{ph}) est déterminée par le produit du photocourant (I_{ph}) enregistré par la valeur de R_C correspondante. Le produit de (V_{ph}) avec (I_{ph}) nous donne la puissance (P_{ph}) fournie par la cellule qui à son tour nous permet, de calculer l'efficacité de conversion de nos cellules. La figure 24 donne les profils typiques obtenus pour nos trois types de cellules.

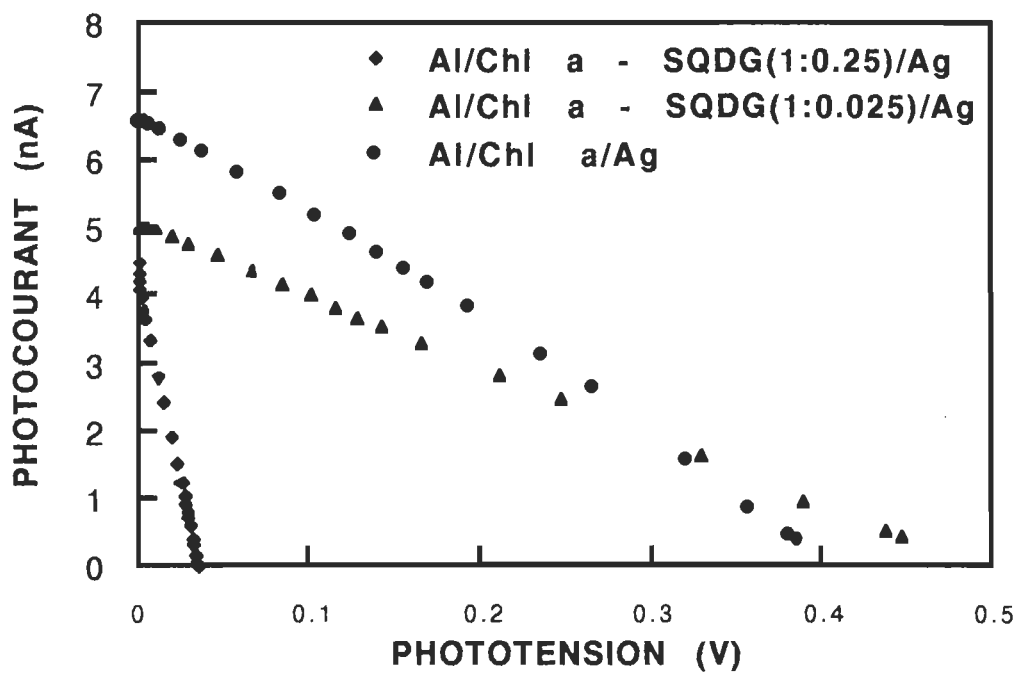


Figure 24. Courbes I-V en mode photovoltaïque pour les différentes cellules à 672 nm et $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

La figure 25 montre l'effet de la variation de l'intensité lumineuse sur ces courbes pour une cellule du type Al/Chl a -SQDG (1:0.025)/Ag. Comme on le voit, ces courbes diffèrent de beaucoup du profil rectangulaire généralement observé pour les cellules à base d'éléments inorganiques [68]. Elles sont plutôt du type triangulaire qui, comme on l'a déjà signalé au point II.3.2 (page 28) caractérise les cellules photovoltaïques comportant une grande résistance série [69].

A partir des courbes données dans les figures 24 et 25, plusieurs paramètres photovoltaïques tels que le courant de court-circuit, la tension de circuit - ouvert, le facteur de forme ainsi que l'efficacité de conversion peuvent être déterminés. Les valeurs de ces paramètres dans le cas de nos cellules sont résumées aux tableaux 2 et 3. De ces derniers il ressort que les propriétés photovoltaïques de nos cellules varient en fonction de l'intensité lumineuse et de la proportion de SQDG dans les mélanges. On remarque entre autres que lorsque l'intensité lumineuse augmente, le photocourant et la phototension augmentent, alors que le facteur de forme diminue (tableau 3). Cela est expliqué encore une fois par la théorie de Rose [65] qui veut que lorsqu'on éclaire une cellule ayant une distribution exponentielle de pièges, un certain nombre de ces derniers se convertissent en centres de recombinaison. On remarque aussi que l'augmentation de l'intensité lumineuse résulte en une diminution de la résistance interne (R) des cellules. Une explication possible est que l'illumination des cellules entraîne une augmentation de la densité

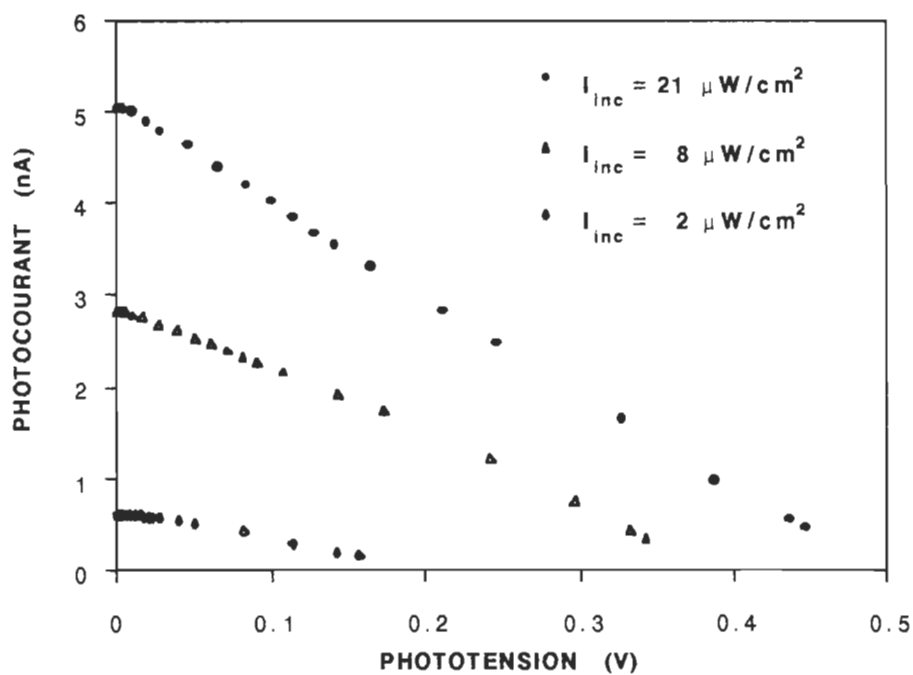


Figure 25. Photocourant en fonction de la phototension à différentes intensités lumineuses pour une cellule du type Al/Chl a - SQDG (1:0.025)/Ag à 672 nm.

TABLEAU 2

Paramètres photovoltaïques des différents types de cellules à 672 nm sous 21 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

PARAMETRES	TYPE DE CELLULES		
	Al/Chl a/Ag	Al/Chl a - SQDG(1: 0.025)/Ag	Al/Chl a - SQDG(1: 0.25)/Ag
I_{cc} (nA/cm ²)	24	20	18
V_{co} (mV)	400	450	40
R (M Ω)	200	75	10
ff	0.29	0.27	0.26
η (%)	0.013	0.011	0.0009

Tableau 3

Variation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'intensité lumineuse pour une cellule du type Al/Chl a - SQDG (1:0.025) /Ag.

Intensité ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	I_{cc} (nA/cm^2)	V_{co} (mV)	R ($\text{M}\Omega$)	ff	η (%)
1.6	2.3	157	200	0.37	0.008
7.8	11.2	343	100	0.31	0.015
21	20.0	450	75	0.27	0.011

des porteurs de charge. Cette diminution est aussi observée lorsqu'on augmente la quantité de SQDG dans le mélange. Cela pourrait être le résultat d'une conductivité ionique. La présence de groupements sulfonates sur le SQDG et de contre-ions en font probablement un bon conducteur ionique.

La diminution en fonction de la lumière et de la quantité du SQDG nous permet de conclure que la grande résistance est due essentiellement aux multicouches de pigments étant donné que l'énergie lumineuse et le SQDG ne devraient pas avoir d'effet sur la couche isolante qui s'intercale entre l'électrode d'aluminium et le pigment. Cette couche isolante est constituée de l'oxyde qui se forme sur l'aluminium ainsi que de la couche d'arachidate utilisée pour faciliter la déposition des monocouches de pigment.

En conclusion, nous retenons que les résultats des mesures photovoltaïques obtenus montrent que l'introduction du SQDG dans les monocouches de Chl a a pour effet de réduire de façon draconienne l'efficacité des cellules. Comme on l'a souligné dans l'introduction, l'hypothèse que le champ électrique intrinsèque du SQDG dû à sa charge, pourrait supprimer ou tout au moins réduire la recombinaison des charges photogénérées, soit en augmentant le champ électrique interne de la barrière Schottky, soit en capturant les trous s'avère non confirmée.

Cette diminution d'efficacité est similaire à celle observée par Lawrence et al. [24] pour des mélanges de Chl a avec une quinone

synthétique, le N,N-distearoyl-1,4-diaminoanthraquinone (SAQ). Ayant constaté la possibilité du transfert d'électron de la Chl a à la quinone [70], les auteurs ont voulu améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques à base de Chl a en leur adjoignant cet accepteur d'électron. Mais comme dans notre cas, l'efficacité des cellules fut fortement réduite. Ils ont expliqué leurs résultats en terme de stabilisation de l'électron transféré sur l'accepteur. Si le temps de vie de l'ion métastable qui se forme lorsque la quinone reçoit l'électron est plus long que le temps de diffusion du trou, alors il y a une augmentation du rendement quantique pour la production de charges libres. Si le contraire se produit, le rendement quantique va diminuer dans la mesure où l'accepteur d'électron ne fera que fournir un chemin supplémentaire à la recombinaison des charges.

La présence de la charge négative sur le SQDG peut servir à capter, par une interaction électrostatique, les trous une fois que les excitons sont dissociés. De la même façon que dans le cas qui précède, si le temps de diffusion de l'électron est plus long que le temps que prend le SQDG pour relâcher le trou, on aura fait qu'augmenter les possibilités de recombinaison des charges photogénérées.

Il est aussi possible que l'effet du SQDG sur la performance des cellules soit due à une interaction entre les molécules de Chl a et celles du lipide donnant lieu à des complexes Chl a -SQDG. En effet, Van Gorp et al. [35] ont suggéré en 1988, que le SQDG par l'intermédiaire de sa charge négative, pourrait se lier à l'ion Mg^{2+} de la Chl a empêchant ainsi l'agrégation des molécules de Chl a. Les

molécules d'eau qui servent à structurer les plans porphyrines et à les maintenir à une distance de ~ 6.8 Å [71] pourraient ainsi être substituées par des molécules de SQDG.

Une telle substitution a été rapportée par Picard [72] dans le cas d'une interaction entre la Chl a et le cytochrome c. Il a constaté que l'interaction de la Chl a avec le cytochrome c entraîne un déplacement vers le bleu des maxima d'absorption. Ces derniers passent de 438 et 679 nm pour 10 monocouches de Chl a pure sur une lamelle de quartz hydrophobe à 436 et 673 nm pour 8 monocouches du mélange Chl a - cytochrome c pour les bandes de Soret et rouge respectivement. Il explique cela par une possible substitution de la molécule d'eau associée au magnésium par le cytochrome c.

La substitution par les molécules de SQDG pourrait avoir lieu dans nos mélanges donnant lieu à des complexes Chl a - SQDG qui pourraient rendre difficile la formation d'un contact rectifiant à l'interface Al/pigment. Par ailleurs, la formation de tels complexes peut entraîner une modification des distances inter-chlorophylle et par voie de conséquence, une perturbation dans la diffusion des excitons entraînant par là-même une diminution de la performance des cellules.

Lawrence et al. [24] ont établi que la diffusion des excitons nécessite que les couches de Chl a se succèdent sans interruption. Ils ont établi que l'excitation électronique ne pouvait pas se transférer d'une bicouche de Chl a à une bicouche de Chl a + SAQ si elles sont

séparées par deux couches d'arachidate de cadmium. Cela montre l'importance de l'ordre dans lequel se trouvent les molécules dans le bon transfert des excitons d'une couche à l'autre.

Soulignons aussi que Parent [25], dans son travail sur les mélanges Chl a - phéophytine a, rapporte une forte diminution de l'efficacité des cellules à base du mélange Chl a-phéophytine lorsque la quantité de phéophytine est augmentée. Il émet l'hypothèse de la recombinaison des charges suite à leur non diffusion rapide à travers le mélange.

Il est possible que la présence du SQDG dans la zone de charge d'espace détruise le caractère rectifiant de l'interface Al/pigment. Cette hypothèse est soutenue par le fait que, comme on le voit dans le tableau 2 et à la figure 24, la présence du SQDG affecte principalement la phototension, ce qui est une indication que l'on est en présence d'une faible barrière de potentiel. Diarra et al. [26] sont arrivés à la même conclusion que nous dans leur interprétation des résultats qu'ils ont obtenus sur des cellules du type Al/Cantha/Chl a /Ag et Al/mélange Chl a + Cantha/Ag dans une fraction molaire Chl a : Cantha de 0.5:0.5 (Cantha = Canthaxantine). Tout comme dans notre cas, ils rapportent que ces cellules ne montrent que de très faibles tensions avec, par conséquent, de très faibles efficacités de conversion photovoltaïque. Eux aussi incriminent le mauvais contact rectifiant à l'interface Al/pigment suite à la présence de la canthaxantine dans la zone de charge d'espace. Ils évoquent aussi la

possibilité que la canthaxantine introduise des centres de recombinaison à l'interface ou dans la masse du semiconducteur.

Le fait que des produits aussi différents que la canthaxantine (qui est un pigment accessoire), la phéophytine et le SAQ (qui sont des accepteurs d'électrons) ainsi que le SQDG (un lipide chargé) conduisent aux mêmes résultats à savoir la diminution des propriétés photovoltaïques de la Chl a, milite en faveur de l'hypothèse de la détérioration du contact rectifiant à l'interface électrode/pigment. L'hypothèse est aussi supportée par nos mesures sur les caractéristiques I-V ainsi que celles sur la capacité des jonctions que nous présentons dans les points qui suivent. Les caractéristiques I-V montrent, par exemple, des courants de saturation très élevés pour les cellules contenant du SQDG par rapport à celles faites à base de Chl a pure. Les mesures de capacité, quant à elles, montrent que les cellules du type Al/Chl a - SQDG(1:0.25)/Ag se comportent beaucoup plus comme des isolants plutôt que des cellules à jonction de type Schottky.

Le mécanisme par lequel chacun de ces produits empêche le pigment à former une bonne jonction reste à déterminer. Dans le cas du SQDG, nous pensons qu'une perte du caractère semiconducteur de la Chl a suite à son mélange avec ce lipide n'est pas à exclure dans la mesure où, de par sa charge négative, ce dernier peut neutraliser toutes les charges positives de la Chl a. On aurait alors, comme conséquence, l'impossibilité d'avoir une formation de la zone de déplétion. En effet, comme on l'a relevé au point II.1.2.1 (page 11),

cette zone est créée et maintenue grâce au doublet de charges au niveau de la jonction. On a d'une part, une surface ionisée positivement au voisinage du contact suite à un transfert d'électrons du métal au semiconducteur et, d'autre part, les ions négatifs fixes distribués à l'intérieur du semiconducteur suite à une neutralisation des trous par ces électrons. Au cas où le SQDG neutraliserait les trous du pigment avant son contact avec l'électrode, il est évident qu'on n'aurait pas de formation de la zone de déplétion étant donné qu'il n'y aurait plus de porteurs de charge libres dans ce dernier.

IV.2 Propriétés électriques

L'analyse des propriétés photovoltaïques que nous venons d'exposer dans les points qui précèdent, nous a montré combien était néfaste l'ajout d'une quantité élevée de SQDG dans les monocouches de Chl a. Dans la mesure où l'effet du lipide affecte principalement les tensions de circuit ouvert, nous avons suggéré que cela peut être dû à la détérioration du contact Al/pigment suite à la présence du SQDG dans la zone de charge d'espace. Dans le but de vérifier si tel est le cas, nous avons entrepris de faire des mesures nous permettant de caractériser cette zone à savoir l'analyse des caractéristiques courant-tension ainsi que les mesures de capacité qui permettent d'évaluer les différents paramètres électriques des cellules. Les points qui suivent font état des résultats obtenus au cours de ces mesures.

IV.2.1 Caractéristiques courant-tension (I-V)

Comme on l'a déjà souligné au chapitre II, le modèle classique d'une cellule photovoltaïque permet de schématiser les phénomènes électriques en introduisant des paramètres dans le circuit électrique de la figure 12 (page 29) ainsi que dans l'équation caractéristique (équation 4 de la page 20). L'équation 5 (page 20) qui en résulte permet de déterminer les valeurs de ces paramètres [73,74]. Cette équation n'ayant pas de solution analytique, le calcul des paramètres se fait par ajustement numérique par ordinateur [58,74].

Sans devoir reprendre toute la formulation mathématique qui soutend les calculs et que l'on peut retrouver dans les références ci-haut citées, nous allons, à l'aide de cette technique, déterminer les différents paramètres caractéristiques de nos cellules. Toutefois, pour une meilleure compréhension du calcul que nous allons effectuer, nous résumons dans le point qui suit la méthode de calcul telle qu'elle a été présentée dans le travail d'Oueriagli [58].

IV.2.1.1 Principe de la méthode de calcul des paramètres électriques

La méthode de calcul est basée sur le principe que la valeur de la résistance de la cellule peut être calculée à partir de la pente en tout point de la caractéristique I-V [58,74]. Cela revient à exprimer cette résistance en fonction de dV/dI à partir de l'équation caractéristique (équation 5, page 20).

De cette équation, on tire [58]:

$$\frac{dV}{dI} = R_0 = R_s + \frac{1}{\beta I_s \exp[\beta(V - IR_s)] + \frac{1}{R_{sh}}} \quad (27)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{q}{nkT}$$

Selon le domaine des tensions que l'on considère, l'équation qui précède peut être simplifiée comme suit:

- Dans le cas des tensions élevées où le comportement exponentiel devient dominant on aura:

$$I \approx I_s \exp[\beta(V - IR_s)] \quad (28)$$

et comme

$$\frac{1}{R_{sh}} \ll \beta I$$

l'équation 27 devient:

$$R_0 = R_s + \frac{1}{\beta I} \quad (29)$$

La relation qui précède établit une variation linéaire entre R_0 et $1/I$. L'ordonnée à l'origine de la droite qui en résulte correspond à la valeur de R_s .

- Dans le cas des basses tensions où le terme linéaire est prépondérant, on peut faire l'approximation suivante:

$$\beta I_s \exp[\beta(V - IR_s)] \ll \frac{1}{R_{sh}} \quad (30)$$

avec $R_S \ll R_{Sh}$

Dans ce cas, la courbe $R_O = f(1/I)$ va tendre asymptotiquement vers R_{Sh} et à la limite on aura $R_{Sh} = R_O$.

L'évaluation des paramètres n et I_S se fait en effectuant un changement de variable dans l'équation (5) qui devient si on pose $Y = V - IR_S$:

$$I \approx I_S [\exp(\beta Y - 1)] + \frac{Y}{R_{Sh}} \quad (31)$$

Dans le cas des tensions élevées, cette équation peut être approximée par

$$I = I_S \exp(\beta Y) \quad (32)$$

D'où

$$\ln I = \ln I_S + \beta Y \quad (33)$$

L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite ainsi obtenues permettent de déterminer les valeurs respectives de I_S et de n . Nous pouvons aussi déterminer ces valeurs en posant

$$I_d = I - \frac{Y}{R_{Sh}} \quad (34)$$

dans l'équation (31). On obtient alors :

$$I_d = I_S [\exp(\beta Y) - 1] \quad (35)$$

La représentation de $\ln I_d$ en fonction de Y est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les valeurs de n et de I_s .

IV.2.1.2 Paramètres électriques des différent cellules étudiées

La méthode qui précède nous a permis d'évaluer les différents paramètres électriques des cellules étudiées. La figure 26 donne la caractéristique courant-tension d'une cellule du type Al/CHI α - SQDG (1:0.025)/Ag. La variation de R_0 en fonction de $1/I$ est donnée par la figure 27. La région des grandes tensions (figure 27 b) nous donne une valeur de R_s égale à $7 \times 10^7 \Omega$. Celle des faibles tensions (figure 27 a) nous donne $R_{sh} = 8 \times 10^9 \Omega$. Les valeurs de n et I_s sont obtenues à partir de la représentation de $\ln I_d$ en fonction de Y entre 0.5 et 1 volt (figure 28). Elles sont respectivement de 6.2 et $1.3 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$. Les paramètres des autres types de cellules ont été évalués de la même façon et sont donnés dans le tableau 4.

D'une façon générale, ce tableau montre que toutes les cellules étudiées, particulièrement celles avec du SQDG, présentent des résistances séries assez proches des résistances shunts. Cela peut constituer un sérieux handicap dans la mesure où toutes les approximations faites plus haut sont basées sur le fait qu'en général, la résistance série est inférieure à la résistance shunt ($R_s \ll R_{sh}$). Si tel n'est pas le cas, le courant total circulant dans le circuit de la figure 13a (page 31) est distribué entre les différentes branches du

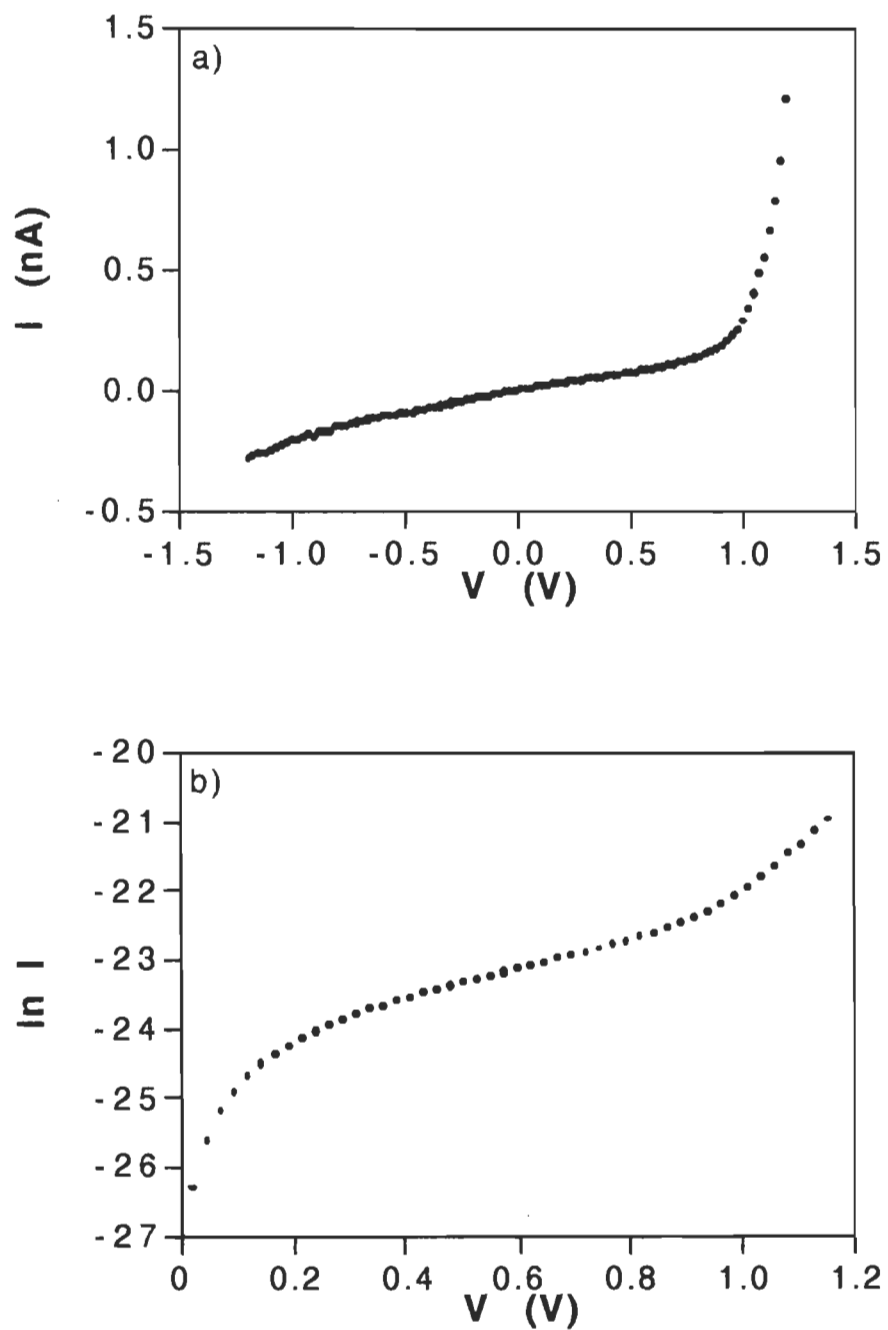


Figure 26. Caractéristique I-V a) en échelle linéaire, b) semi logarithmique pour Al/Chl a - SQDG(1:0.025)/Ag.

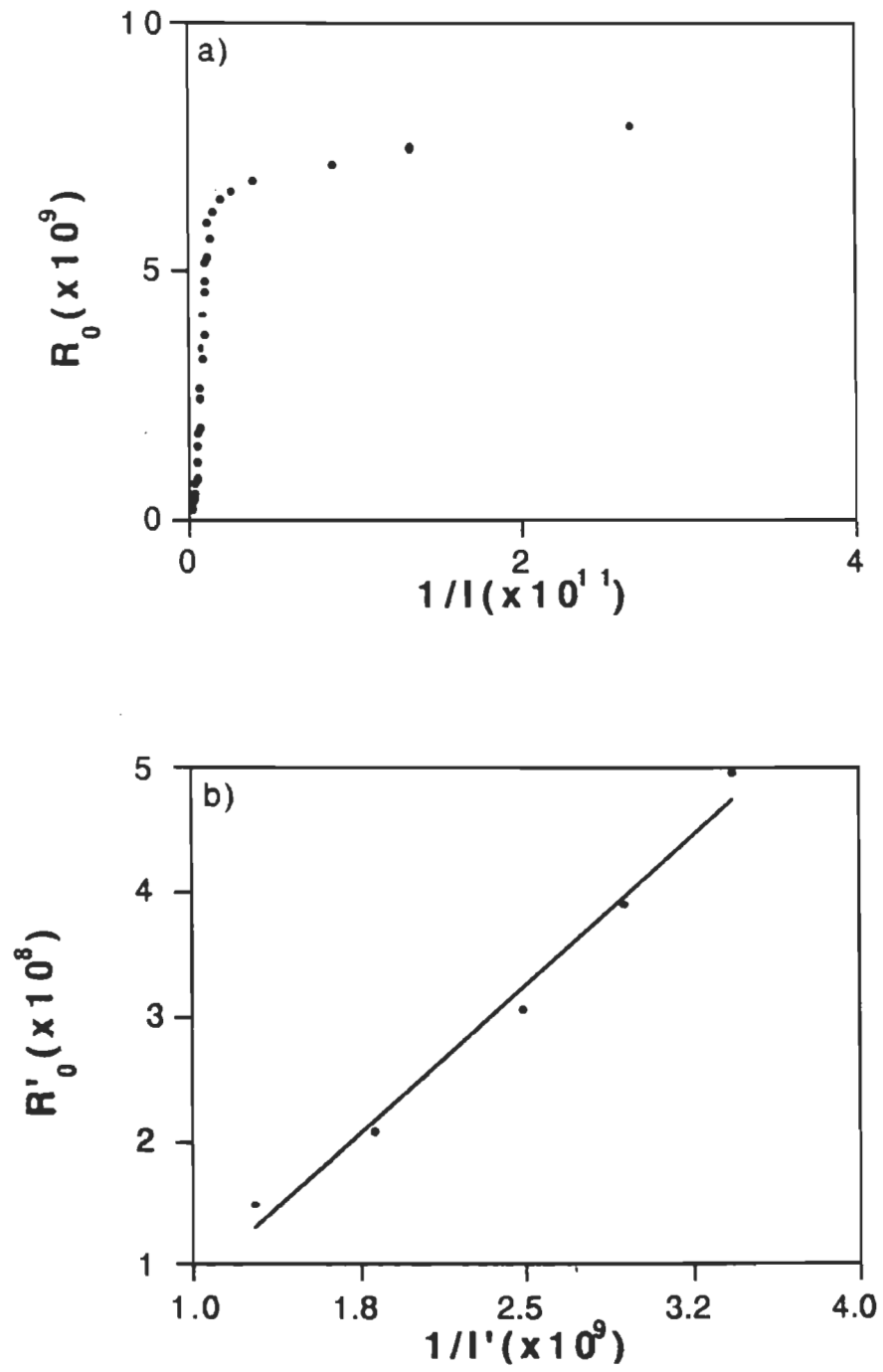


Figure 27. a) R_0 en fonction de $1/I$, b) région des tensions élevées

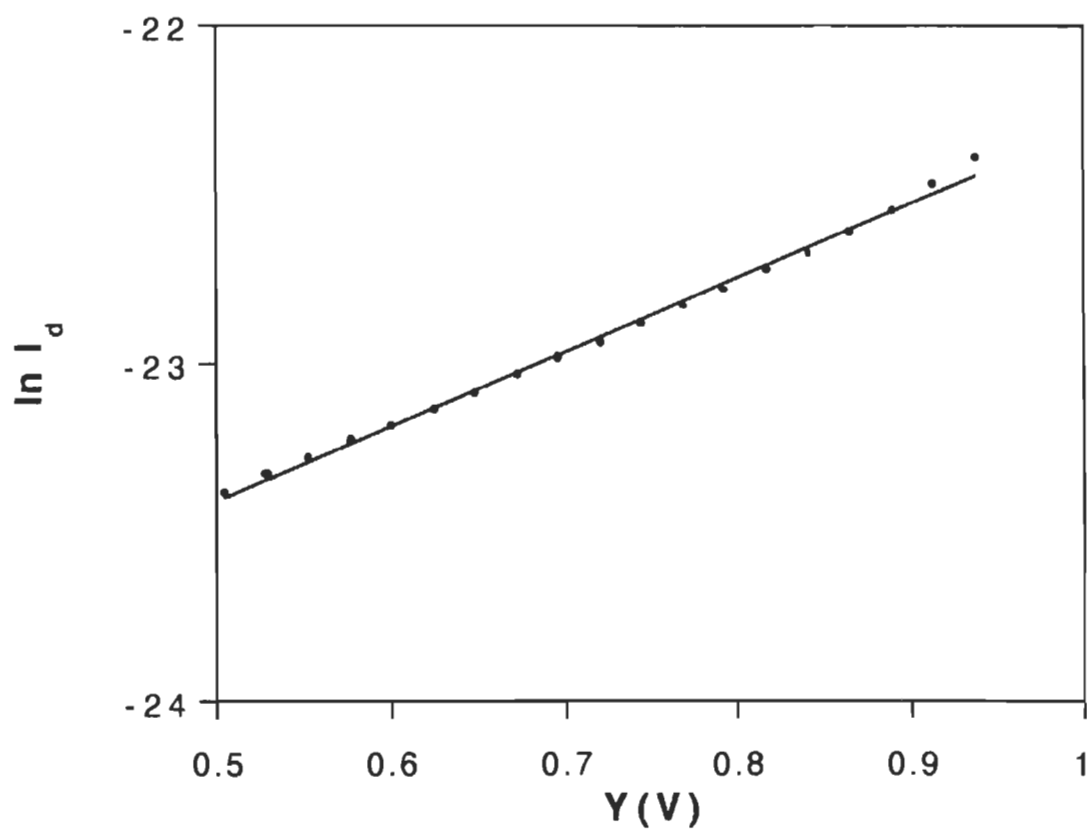


Figure 28. Représentation de $\ln I_d$ en fonction de Y pour une cellule du type Al/Chl a - SQDG(1:0.025)/Ag.

TABLEAU 4: Paramètres électriques des différentes cellules

PARAMETRES	TYPE DE CELLULES		
	Al/Chl a/Ag	Al/Chl a - SQDG(1: 0.025)/Ag	Al/Chl a - SQDG(1: 0.25)/Ag
$R_s (\Omega)$	5×10^6	7×10^7	6×10^6
$R_{sh} (\Omega)$	6×10^9	8×10^9	5×10^8
n	4.1	6.2	9.1
$I_s (A/cm^2)$	4.2×10^{-12}	1.3×10^{-11}	2.5×10^{-9}

circuit résultant ainsi en une diminution du courant lu aux bornes de la résistance d'utilisation R_C . Merrit [75] estime par exemple que lorsque $R_{Sh} = R_S$, la valeur du courant ou de la tension lue par un ampèremètre ou un voltmètre introduit dans le circuit de la figure 13 ne sera que la moitié du courant ou de la tension produite. Ainsi dans le cas où $R_{Sh} \approx R_S$ les valeurs de n et I_S calculées à partir de la caractéristique $I - V$ peuvent ne pas correspondre à la réalité. C'est probablement le cas pour les valeurs de n qui pourraient avoir été surestimées. Padovani et Sumner [76] ont montré que la valeur de n peut être influencée par la température suivant le dopage du semiconducteur et la procédure de fabrication de l'interface métal/semiconducteur. Ainsi à une très faible température ils ont obtenu une valeur de n aussi grande que 30 pour une cellule à base de GaAs. L'expression donnant n en fonction de la température telle que donnée par Padovani est la suivante [77]:

$$n\left(\frac{j}{T^2}\right) = \ln B - \frac{\Phi_b - qV_a}{k(T + T_0)} \quad (36)$$

où j est la densité de courant, B une constante, V_a la tension appliquée, Φ_b la barrière de potentiel entre le métal et le semiconducteur et $(T + T_0)/T = n$ avec $T_0 = 50$ K. Ainsi quand T augmente, n diminue et à la limite ($T \gg T_0$) on aura $n = 1$. A la température normale ($T = 300$ K), n est égal à 1.16. Ceci laisse donc penser que les valeurs de n allant jusqu'à 9 que nous avons obtenues à la température ambiante seraient entachées d'erreurs dues au fait que les valeurs de R_S sont très voisines de celles de R_{Sh} .

Les valeurs trop élevées de n peuvent être aussi le résultat de l'effet de la couche isolante qui s'intercale entre l'électrode et le pigment. Cet effet est apparent lorsqu'on considère l'expression de n en fonction de la densité des états de surface [78], D_{ss} du semiconducteur et de l'épaisseur, δ , de la couche isolante:

$$\frac{1}{n} = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + q\delta D_{ss}} \quad (37)$$

ou, ce qui revient au même,

$$n = 1 + \frac{q\delta D_{ss}}{\epsilon_i} \quad (38)$$

ϵ_i représente la constante diélectrique de l'isolant.

Cette relation montre assez bien que la valeur de n augmente avec l'épaisseur de la couche isolante. Or, comme on le verra plus loin (point IV.2.2.2), cette dernière est assez importante (de l'ordre de 80Å) dans nos cellules.

Soulignons aussi, que la valeur élevée de n n'est pas exclusive à nos cellules. Comme on l'a déjà signalé plus haut, Diarra [67] a rapporté des valeurs de n aussi élevées que 7.7 pour des cellules faites à base de Chl a ou de ses mélanges avec la canthaxantine. Il lie ces grandes valeurs au taux élevé de recombinaison des charges à l'intérieur des cellules. Oueriagli [58] rapporte une valeur de 5.74 ± 0.35 dans le cas des cellules du type CdS/Chl a /Ag et évoque, tout comme nous, les erreurs qui peuvent avoir lieu si la valeur de R_s n'est pas assez petite par rapport à celle de R_{sh} .

Du tableau 4, on peut voir aussi que la valeur du courant de saturation pour les cellules avec une grande quantité de SQDG est assez élevée par rapport aux autres types de cellule. Cela suggère une faible barrière de potentiel selon la relation [49]:

$$I_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (39)$$

et une diminution de la tension de circuit ouvert compte tenu de la relation 11 (page 28), ce qui expliquerait les faibles valeurs de V_{co} observées pour ce type de cellule lors des mesures photovoltaïques.

Les mesures de capacité étant un autre moyen pour la caractérisation des jonctions, nous avons mené une série d'expériences en enregistrant les valeurs de capacité en fonction de la tension appliquée à différentes fréquences.

IV.2.2 Caractéristiques capacité-tension (C-V)

IV. 2. 2. 1. Considérations générales

Au cours des mesures sur les propriétés photovoltaïques, nous avons constaté que les résistances internes des cellules à base de Chl a ou de ses mélanges avec le SQDG sont fort élevées, soit 10 - 200 $M\Omega \text{ cm}^2$. Cela pourrait être l'une des raisons pour lesquelles les photocourants produits sont généralement faibles expliquant ainsi les faibles efficacités de conversion énergétique que présentent ces cellules. Face à ces grandes valeurs de résistances, deux questions principales se posent: Sont-elles attribuables à la structure moléculaire des pigments qui en ferait de mauvais semiconducteurs

en soi et affecterait les mécanismes de photogénération et de transport de charges? Sont-elles liées aux contacts de l'électrode avec le pigment, en particulier dans le cas de la jonction Al/Chl a où une couche isolante formée de Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 et d'une couche d'arachidate de cadmium, existe entre le métal et le pigment?

Afin de trouver des réponses à ces questions, plusieurs études ont été menées dans notre laboratoire. C'est ainsi que des travaux ont été faits en variant les pigments pour examiner l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés photovoltaïques des cellules [79]. Comme ces dernières présentaient toutes de très faibles photocourants de court-circuit, il a été conclu que les faibles valeurs d'efficacité de conversion énergétique sont extrinsèques à la structure moléculaire du pigment et seraient plutôt reliées à la présence de la couche isolante à l'interface Al/pigment qui diminue le photocourant produit. Des études menées en remplaçant l'électrode d'aluminium par une électrode de sulfure de cadmium (CdS) [80] qui ne présente pas de couche isolante n'ont toutefois pas donné de meilleurs résultats. Elles ont donné des photocourants largement supérieurs à ceux des cellules du type Al/Chl a / Ag mais l'efficacité de conversion de ces cellules est demeurée égale à celle de ces dernières. Les valeurs des tensions des cellules avec l'aluminium comme électrode sont de loin supérieures à celles des cellules du type CdS / Chl a / Ag et compensent ainsi les faibles valeurs des photocourants. Tout cela laisse penser que, finalement, la non performance des cellules est due, à la fois, à des phénomènes intrinsèques et extrinsèques aux

pigments: d'une part il y a la couche isolante qui augmente la résistance de la cellule et, d'autre part, on a la faible mobilité des charges qui est inhérente aux pigments. Pour ce qui est de la couche isolante, l'idéal serait de pouvoir contrôler sa formation de façon à avoir juste l'épaisseur qu'il faut pour augmenter la tension fournie par la cellule tout en évitant la diminution du photocourant produit. Cela pourrait se faire en utilisant un dispositif permettant la fabrication et la prise des mesures sous vide. Dans le cas de nos cellules à base de monocouches de Chl a ou de ses mélanges avec le SQDG nous étions dans l'impossibilité technique de contrôler la couche isolante. Nous nous sommes contentés d'évaluer son épaisseur à partir des mesures de capacité pour nous faire une idée de la part qui lui revient dans la grande résistance de nos cellules.

Pour ce faire, le dispositif, i.e. la cellule photovoltaïque de Chl a ou de Chl a - SQDG qui est constitué des éléments suivants:

$Al / Al_2O_3 / Cr_2O_3 / CdAr_2 / Chl \text{ } \underline{a} \text{ ou } Chl \text{ } \underline{a} - SQDG / Ag,$

a été divisé en parties afin d'étudier pour chacune d'entre elles, leur résistance, leur caractéristique courant-tension ainsi que leur propriété de capacité. Les différents systèmes qui ont été examinés sont les suivants:

Système 1: $Al / Al_2O_3 / Ag;$

Al_2O_3 représente la couche d'oxyde qui se forme sur l'électrode d'Al lorsqu'elle sort de l'évaporateur;

Système 2 : $Al_{H_2O} / Al_2O_3 / Ag$;

Al_{H_2O} représente l'électrode mise dans l'eau pour une période de 10 à 15 minutes;

Système 3 : $Al_t / Al_2O_3 / Ag$;

Al_t correspond à une électrode d'aluminium traitée avec une solution de $K_2Cr_2O_7$;

Système 4 : $Al / Al_2O_3 / CdAr / Ag$

$CdAr$ représente une monocouche d'arachidate de cadmium;

Système 5 : $Al_t / Al_2O_3 / CdAr / Ag$;

Système 6 : $Al_t / Al_2O_3 / CdAr / 44$ monocouches de

$Chl_a - SQDG (1:0.25) / Ag$;

Système 7 : $Al_t / Al_2O_3 / CdAr / 44$ monocouches de

$Chl_a - SQDG(1:0.025) / Ag$;

Système 8 : $Al_t / Al_2O_3 / CdAr / 44$ monocouches de Chl_a / Ag .

L'électrode traitée au dicromate ayant à peu près la même résistance que celle qui n'est pas traitée, nous l'avons préférée à cette dernière dans la fabrication des cellules avec pigment parce qu'elle permettait d'avoir des cellules plus stables en fonction du temps. La détermination des capacités et résistances des différents

systèmes étudiés a été effectuée en utilisant la méthode de Twarowski et Albrecht [38]. Le principe de la méthode consiste à appliquer une tension triangulaire d'amplitude V_0 et de fréquence f à la cellule qui est considérée comme une combinaison d'une capacité et d'une résistance. Le courant traversant la cellule sera donc la somme d'une composante capacitive et d'une composante résistive:

$$I = I_C + I_R = C \frac{dV(t)}{dt} + \frac{V(t)}{R} \quad (40)$$

Selon que $\frac{dV(t)}{dt}$ est positif ou négatif on aura:

$$I_+ = 4CfV_0 + \frac{V}{R} \quad (41)$$

ou

$$I_- = -4CfV_0 + \frac{V}{R} \quad (42)$$

on en déduit:

$$C = \frac{I_+ - I_-}{8V_0f} \quad (43)$$

et

$$R = \frac{2V}{I_+ + I_-} \quad (44)$$

A partir des valeurs mesurées de I_+ et I_- , on déduit les valeurs de la capacité et de la résistance. Le tableau 5 rapporte les valeurs des capacités et des résistances trouvées pour les différents systèmes étudiés à 100 Hz. Les mesures ont été effectuées à l'obscurité et à température ambiante en appliquant aux différentes

Tableau 5

Capacité et résistance des différents systèmes étudiés (à 100 Hz)

N° DU SYSTEME	RESISTANCE (k Ω)	CAPACITE (nF)
1	5	962
2	14	865
3	20	854
4	24	501
5	27	406
6	1×10^3	69
7	3×10^3	30
8	1×10^4	25

cellules une tension de l'ordre de ± 1 volt. Le tableau comporte deux parties: une première partie qui comprend les systèmes 1 à 5 et qui porte sur des cellules sans pigment ainsi qu'une deuxième partie portant sur les cellules pigmentées (systèmes 6 à 8).

Nous allons nous pencher sur ces deux parties séparément. La première partie va nous permettre de caractériser la couche isolante qui s'intercale entre l'électrode d'aluminium et le pigment. La deuxième nous permettra de mettre en évidence l'effet du lipide sur les caractéristiques de la jonction Al/pigment.

IV. 2. 2. 2 Effet de la couche isolante

Du tableau 5, on peut constater que la résistance des systèmes sans pigment augmente dans le sens $R_1 > R_2 > R_3 > R_4 > R_5$, les numéros en indice correspondant aux systèmes respectifs. Selon Rhoderik [78], la résistance d'une jonction est liée à son épaisseur par la relation suivante:

$$R = \frac{\rho d}{A} = \frac{d}{q\mu N_a} \quad (45)$$

ou ρ et μ représentent respectivement, la résistivité du matériau ainsi que la mobilité des charges.

On voit donc que plus on ajoute du substrat sur l'électrode, plus l'épaisseur de la couche isolante augmente entraînant, par là-même, l'augmentation de sa résistance. Pour ce qui est des valeurs des résistances des cellules avec pigment, on remarque qu'elles sont de

loin supérieures à celles des systèmes sans pigment. On constate aussi que les mélanges Chl a - SQDG présentent des résistances inférieures à celles des cellules à base de Chl a pure. Cela montre que la grande résistance que présentent les cellules est due en grande partie aux multicouches de pigment.

Les valeurs de la capacité nous permettent de déterminer l'épaisseur du pigment inséré entre les électrodes si on connaît sa capacité ainsi que sa constante diélectrique (selon la relation 6 de la page 23). Toutefois, l'épaisseur obtenue de cette façon inclut celle de la couche isolante qui s'intercale entre le pigment et l'électrode de base. Pour séparer ces deux épaisseurs, on représente la cellule par deux paires résistance-condensateur en configuration parallèle connectées en série comme le montre la figure 29a. Une paire représente la couche isolante, tandis que l'autre est associée au pigment. En vertu des lois fondamentales des circuits électriques [81], de la figure 29a on tire:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_j} = \frac{1}{\epsilon_0 A} \left(\frac{d_i}{\epsilon_i} + \frac{Nd_j}{\epsilon_j} \right) \quad (46)$$

avec d_i , l'épaisseur de la couche isolante, d_j , l'épaisseur d'une monocouche de Chl a et N le nombre total de monocouches. C_i et ϵ_i ainsi que C_j et ϵ_j représentent, respectivement, les capacités et les constantes diélectriques de la couche isolante ainsi que celles de la Chl a. L'équation qui précède montre clairement que la pente de la droite obtenue en portant en graphique l'inverse de la capacité en

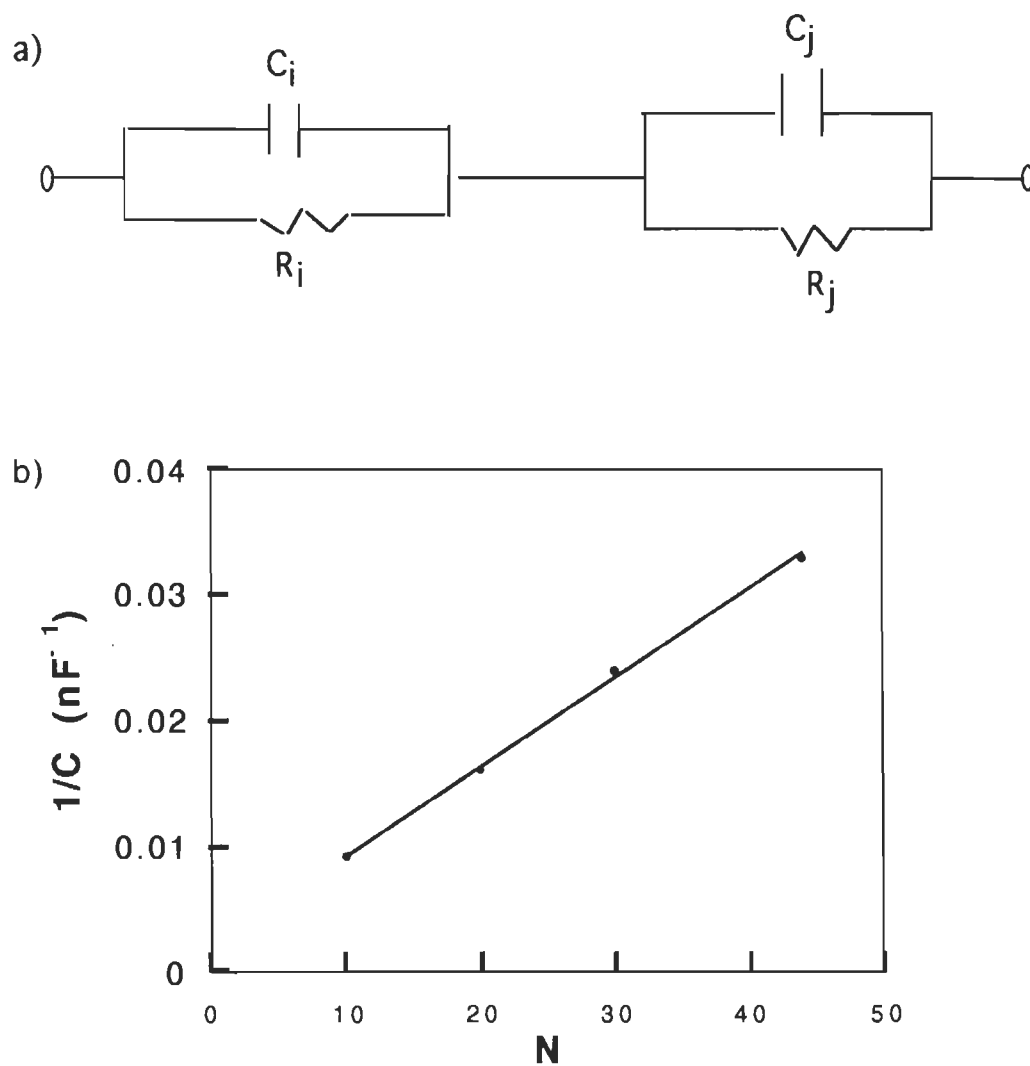


Figure 29. a) Circuit électrique équivalent d'une cellule du type Al/isolant/Chl a /Ag et b) variation à l'inverse de la capacité en fonction du nombre de monocouches pour le même type de cellule.

fonction du nombre de monocouches donne la valeur de d_j / ϵ_j tandis que son intersection avec l'axe des ordonnées donne la valeur de d_j / ϵ_j . La figure 29 b donne le graphique de $1/C$ en fonction de N pour des cellules à base de Chl a. La pente de la droite donne $d_j / \epsilon_j = 3.4 \text{ \AA}$, ce qui correspond à une valeur de $d_j = 12 \text{ \AA}$ si on prend $\epsilon_j = 3.5$ [64]. Les valeurs utilisées pour A et ϵ_0 sont , respectivement, de $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ et $8.85 \times 10^{12} \text{ F/m}$ [82]. La valeur de 12 \AA s'accorde bien avec la valeur de 12.5 \AA trouvée par Lawrence et al. [24] en mesurant l'épaisseur de 44 monocouches de Chl a par interférométrie. Bellamy et al. [83] rapportent une valeur de $d_j = 14 \text{ \AA}$ tandis que Jones et al. [19] avancent les chiffres de 13 à 14 \AA . Dans tout ce qui suit, nous prendrons une moyenne de 13 \AA pour nos calculs. Cela nous donne pour 44 monocouches, une épaisseur de 572 \AA .

De l'intersection de la droite avec l'axe de $1/C$, on pourrait déterminer la capacité de la couche isolante mais comme celle-ci inclut celle due à la couche d'oxyde ainsi que celle de la monocouche d'arachidate de cadmium, il vaut mieux séparer les deux pour pouvoir établir la part qui revient à l'une et à l'autre. Pour ce faire, on peut se servir du même principe que celui qui a été utilisé dans ce qui précède. En effet, on peut considérer la couche isolante comme étant constituée à son tour par deux paires résistance-condensateur en configuration parallèle connectées en série (figure 30 a). Tout comme dans le cas précédent on aura:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{ara}} = \frac{1}{\epsilon_0 A} \left(\frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + \frac{Nd_{ara}}{\epsilon_{ara}} \right) \quad (47)$$

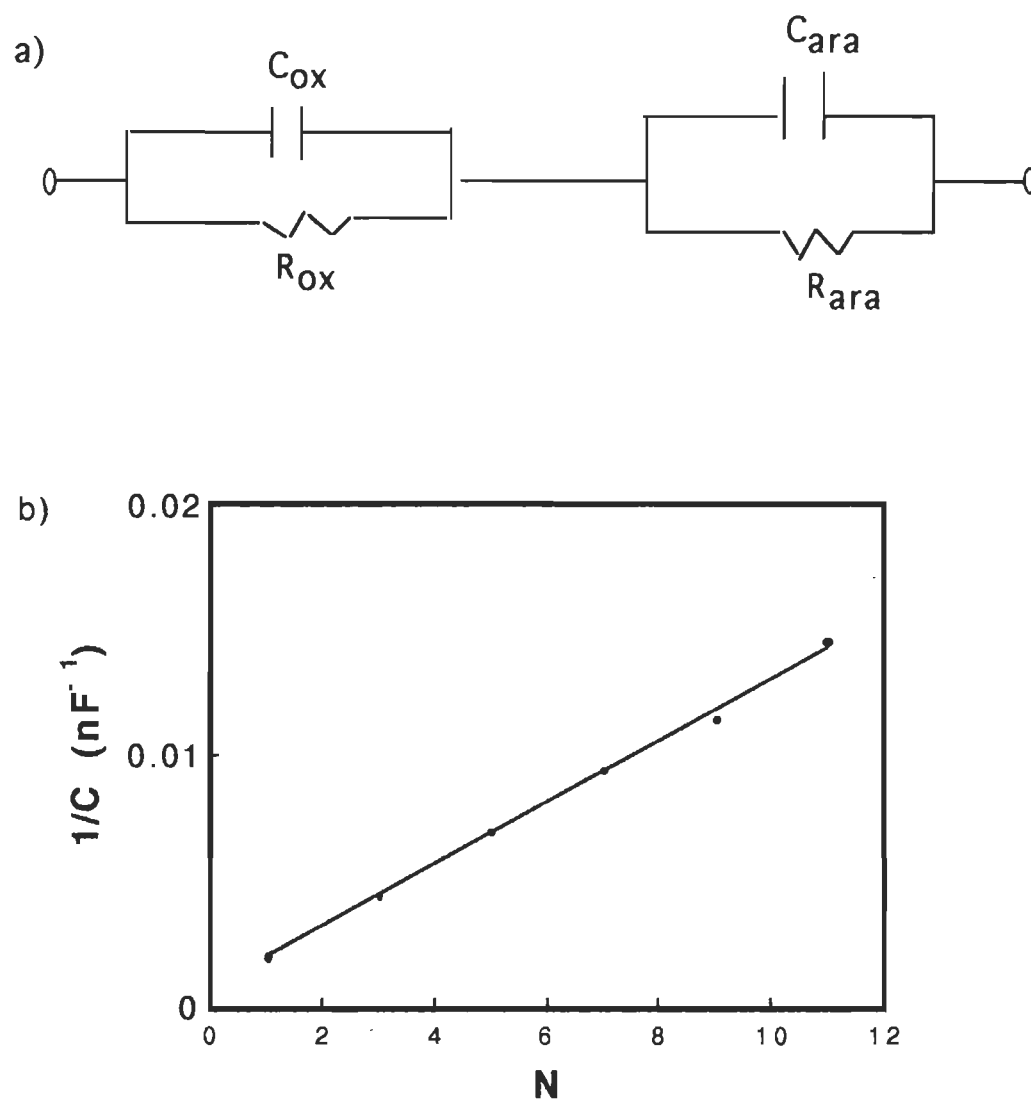


Figure 30. a) Circuit équivalent et b) variation de l'inverse de la capacité en fonction du nombre de monocouches pour une cellule du type Al/oxyde/CdAr/Ag.

avec C_{ox} et ϵ_{ox} qui représentent respectivement la capacité et la permittivité électrique de la couche d'oxyde; C_{ara} et ϵ_{ara} représentant respectivement la capacité et la permittivité électrique d'une monocouche d'arachidate de cadmium. La Figure 30 b donne le graphique de $1/C$ en fonction du nombre de monocouches de CdAr. La pente de cette droite nous donne une valeur de d_{ara} / ϵ_{ara} d'environ 11 \AA , ce qui conduit à $d_{ara} = 28 \text{ \AA}$ si on utilise $\epsilon_{ara} = 2.52$ [84]. Cette valeur s'accorde bien avec celle qu'on trouve dans la littérature [84,85]. L'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées nous amène à une épaisseur de la couche d'oxyde égale à $\sim 53 \text{ \AA}$ si on prend $\epsilon_{ox} = 8$ [84].

Cette valeur se rapproche beaucoup plus de celle de 70 \AA trouvée par Mann et Khun [84] ainsi que Furtlehner et Messier [86] plutôt que celle de Shu et al. [87] qui rapportent une épaisseur de 10 \AA , ainsi que celle de Grimlot et Eldridge [88] qui donne 35 \AA . Cette variation dans les différents résultats peut s'expliquer par le fait que la couche d'oxyde qui se forme est fortement influencée par le taux d'humidité, la température ainsi que le délai entre la fabrication des cellules et la prise des mesures.

Nous déduisons des résultats qui précèdent que nos cellules photovoltaïques se composent d'une épaisseur d'environ 600 \AA de monocouches de Chl a et d'une couche isolante d'environ 80 \AA (53 \AA pour la couche d'oxyde et 28 \AA pour la monocouche de CdAr) d'épaisseur à l'interface Al/pigment. La question qui se pose alors est

de savoir si avec une telle épaisseur de couche isolante les jonctions de nos cellules sont à considérer comme de simples jonctions de type Schottky tel que le propose Lawrence et al. [64] ou plutôt comme des jonctions du type Métal-Isolant-Semiconducteur tel que suggéré par Yamashita et al. [9,89]. Ce dernier type de jonction suscite de plus en plus d'intérêt depuis que l'on a constaté que la présence d'une mince couche isolante (~ 10 à 20 \AA) pouvait augmenter l'efficacité de conversion [90-95] en augmentant la valeur de tension. Cette augmentation est décrite comme étant le résultat d'une diminution du courant de saturation due à une diminution de la transmission des porteurs de charge à travers la couche d'oxyde si on augmente son épaisseur [94,95]. D'autres, comme Hofman et Bradshaw [96] rapportent que l'augmentation de la tension est due à une diminution du travail de sortie de l'aluminium en présence de Al_2O_3 . En effet, si $\Phi_{A|}$ diminue à cause de la couche d'oxyde, la différence entre $\Phi_{A|}$ et Φ_{Ag} devient très grande et la tension de la cellule augmente.

Cependant, lorsque l'épaisseur de l'isolant devient trop grande, le photocourant diminue et l'efficacité de conversion de la cellule diminue aussi. Il existerait donc une épaisseur critique de l'isolant au delà de laquelle l'augmentation de la tension est annihilée par une diminution notable du courant qui conduit à une diminution de l'efficacité de conversion. Dans le cas des cellules à base d'éléments inorganiques, cette épaisseur critique a été estimée être entre 15 et 30 \AA [90,93]. Dans le cas des dispositifs à base d'éléments organiques, plusieurs chercheurs ont signalé l'augmentation de la

tension suite à la présence d'une mince couche d'oxyde sur l'électrode d'aluminium, mais sans donner plus de détail [9,11,59,89,97].

Récemment Nevin et Chamberlain [98] ont mené une étude systématique de l'effet de cette couche d'oxyde sur les propriétés photovoltaïques (facteur de forme, tension à circuit ouvert, courant de court-circuit, efficacité de conversion énergétique) sur des cellules du type Al/Al-oxide/TPP/Au (avec TPP = tetraphenylporphyrine) en variant l'épaisseur de celle-ci. Ils ont établi l'épaisseur optimale à 20 Å. Au delà de cette épaisseur, les auteurs rapportent une diminution de l'efficacité de conversion énergétique allant jusqu'à 60 %. Ceci nous permet de conclure que dans le cas de nos cellules, la présence d'une couche isolante dont l'épaisseur est évaluée à environ 80 Å, va fortement altérer les propriétés photovoltaïques et électriques de ces dernières.

Un autre aspect que la couche d'oxyde est susceptible d'influencer est le vieillissement des cellules. En effet, il a été rapporté dans plusieurs études [2,58,66,97-99] que lorsque les cellules photovoltaïques sont laissées à l'air libre, leur performance diminue avec le temps. Nasr et al. [99], par exemple, rapportent que la capacité des cellules à base de Chl a microcristalline décroît très rapidement dans les dix premières heures qui suivent leur fabrication pour ensuite décroître plus lentement et se stabiliser trente heures plus tard. Ils expliquent ce phénomène de vieillissement par une possible oxydation directe de l'électrode d'aluminium ou une réaction chimique des molécules d'eau du film de Chl a avec l'aluminium. L'oxydation de

l'électrode est aussi rapportée par Oueriagli [58] qui, à partir d'une analyse des caractéristiques courant-tension en termes de mécanismes de conduction par effet Schottky, a établi que l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se forme sur l'électrode d'aluminium passe du simple au double en l'espace de 48 heures. Des résultats similaires ont été rapportés par Vink et al. [100] lors d'une étude de la formation de la couche d'oxyde à l'interface aSi-H. Gauvin [101] rapporte la même observation pour des jonctions du type Al/acide arachidique.

Tous ces résultats tendent à confirmer le rôle non négligeable que joue la couche d'oxyde qui se forme à l'électrode d'aluminium pendant la fabrication des cellules. Néanmoins, il serait trop hasardeux de conclure que le vieillissement des cellules est dû exclusivement à cette couche d'oxyde. D'autres phénomènes, tel que le réarrangement des molécules à l'intérieur du film Langmuir-Blodgett, peuvent avoir lieu en fonction du temps. C'est probablement ce qui se passe dans le cas des cellules du type ITO/CdS/Chl a /Ag [102] où il a été constaté que l'efficacité de conversion énergétique des cellules décroît de 0.1 % à 0.04 % en l'espace de huit heures alors que l'électrode de CdS n'est pas supposée s'oxyder avec le temps. Par ailleurs, l'instabilité des cellules avec le temps est due soit à la dégradation des pigments soit au réarrangement des molécules. Ce phénomène a été rapporté dans d'autres travaux [103,104].

Le vieillissement des cellules serait donc le résultat d'au moins deux phénomènes ayant probablement lieu simultanément; à savoir l'oxydation de l'une ou l'autre des électrodes et un possible

réarrangement moléculaire à l'intérieur du film organique. L'oxydation des électrodes augmenterait la résistance des cellules et, par la même diminuerait le photocourant produit. Le réarrangement moléculaire quant à lui affecterait les mécanismes de photogénération et de transport des porteurs de charge.

IV.2.2.3 Effet du SQDG

Les résultats des mesures photovoltaïques ont mis en évidence l'influence négative du SQDG sur le rendement de nos cellules. Les mesures I-V quant à elles nous ont permis d'établir que ce faible rendement est principalement lié à la perte des propriétés rectificatrices des jonctions suite à la présence du SQDG à l'interface Al/pigment. On a vu entre autres que les cellules à base des mélanges Chl a - SQDG (1:0.25) se caractérisent par un fort courant de saturation qui est sans doute l'une des raisons pour lesquelles ces cellules présentent une faible tension à circuit ouvert. La comparaison entre les valeurs de capacité des différents types de cellule que nous présentons dans cette section devrait nous permettre de caractériser davantage nos jonctions et ainsi préciser l'effet du SQDG sur ces dernières.

a) Courbes I-V

Les figures 31, 32 et 33 montrent, respectivement, les courbes courant-tension des différents types de cellule à 100, 0.1 et 0.01Hz. On remarque qu'à 100 Hz, dans les trois cas, les courbes I-V sont symétriques par rapport à la tension appliquée. Au fur et à mesure que

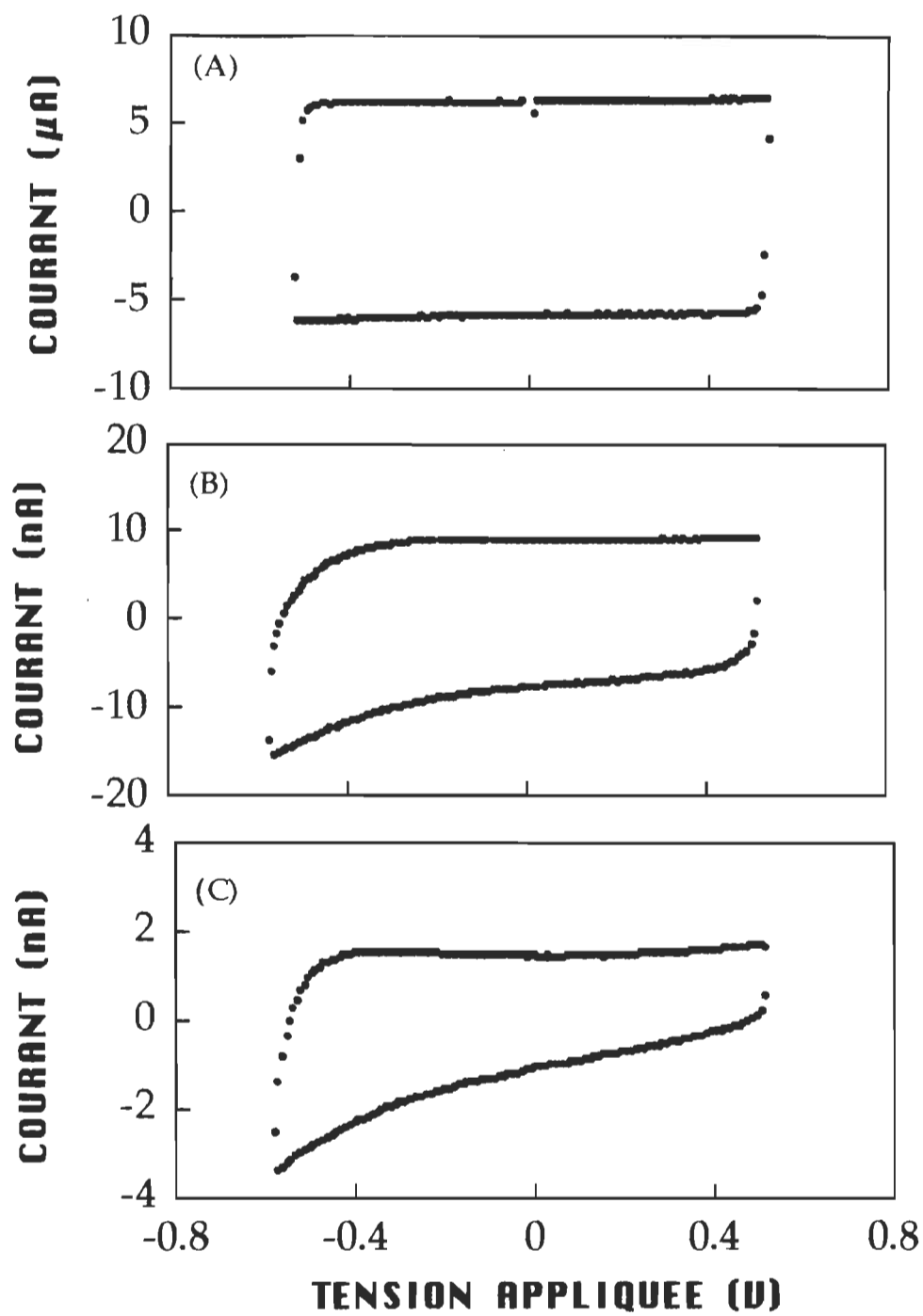


Figure 31. Courbes I-V pour Al/Chl *a* /Ag à (A) 100 Hz, (B) 0.1 Hz ainsi que (C) 0.01 Hz.

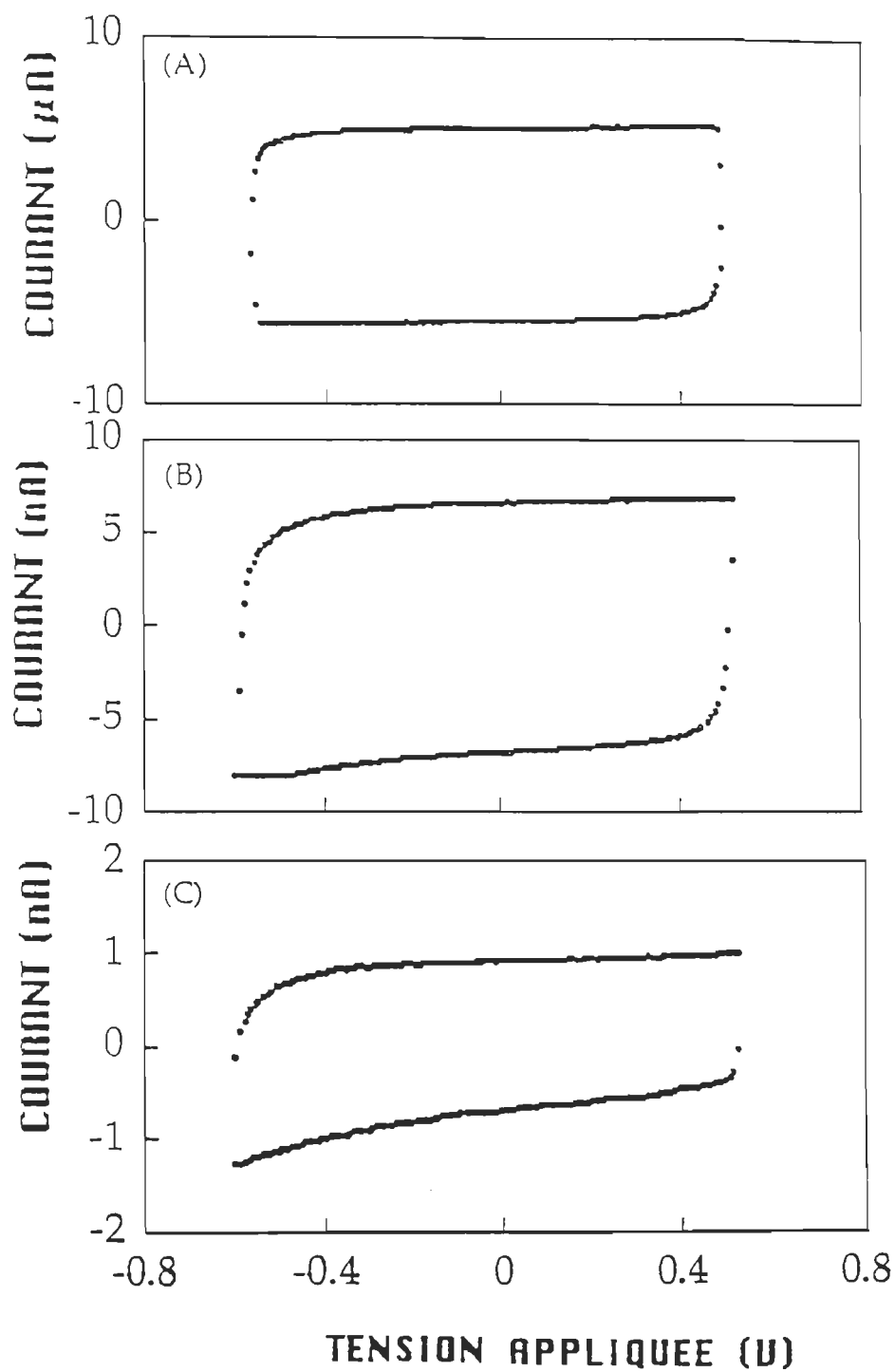


Figure 32. Courbes I-V pour Al/Chl a - SQDG(1:0.025)/Ag à 100 Hz
(A), 0.1 Hz (B) et 0.01 Hz (C).

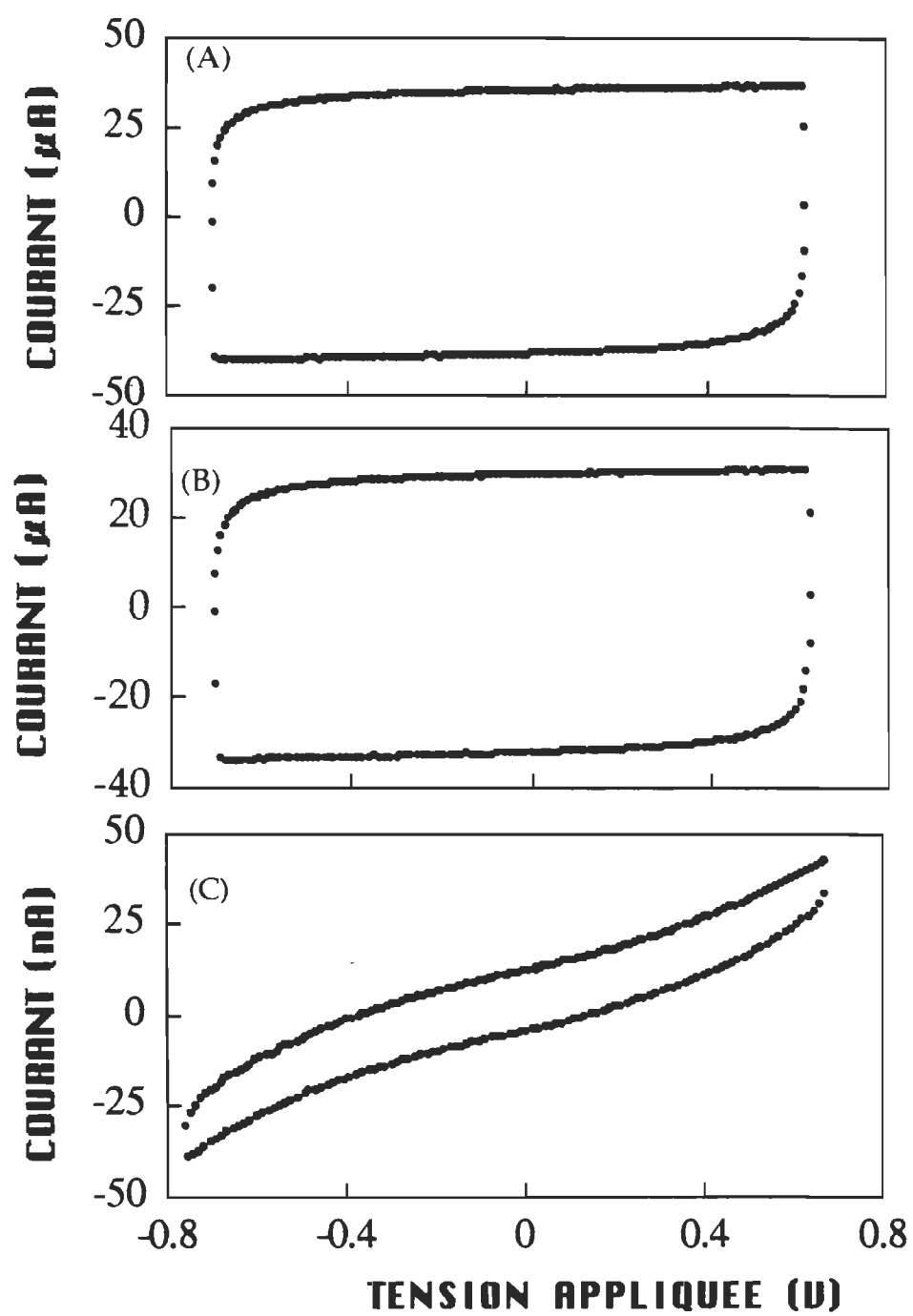


Figure 33. Courbes I-V à 100 Hz (A), 0.1 Hz (B) et 0.01 Hz (C) pour Al/Chl α - SQDG(1:0.25)/Ag.

la fréquence baisse, une certaine asymétrie commence à apparaître dans le cas des cellules du type Al/Chl α /Ag et Al/Chl α - SQDG(1:0.025) alors qu'elle reste quasi absente dans le cas des cellules du type Al/Chl α - SQDG(1:0.25) même pour les fréquences aussi basses que 0.005 Hz. Les courbes correspondantes à cette dernière fréquence n'ont pas été présentées dans les figures à cause d'un problème de bruit qui les accompagne.

b) Courbes C-V

La figure 34 montre les courbes de la capacité en fonction de la tension appliquée pour les différentes cellules et aux fréquences de 100 Hz (a), 0.1 Hz (b) et 0.01 Hz (c). De ces courbes, on note que la capacité ne varie en fonction de la tension qu'à de basses fréquences seulement. Par ailleurs, aucune variation n'est observée dans le cas des cellules du type Al/Chl α - SQDG(1:0.25)/Ag.

L'indépendance de la capacité vis-à-vis de la tension à haute fréquence est rapportée dans la littérature par plusieurs chercheurs et pour différents matériaux organiques [38,64,99,105]. Cela a été attribué à la présence d'un grand nombre de pièges dans la zone de déplétion qui, selon leur profondeur, peuvent immobiliser les porteurs de charge temporairement ou définitivement. L'effet de ces pièges est une diminution de la mobilité des porteurs de charge. Cette dernière est donnée par la relation [106]:

$$\mu = \theta \mu_0 \quad (48)$$

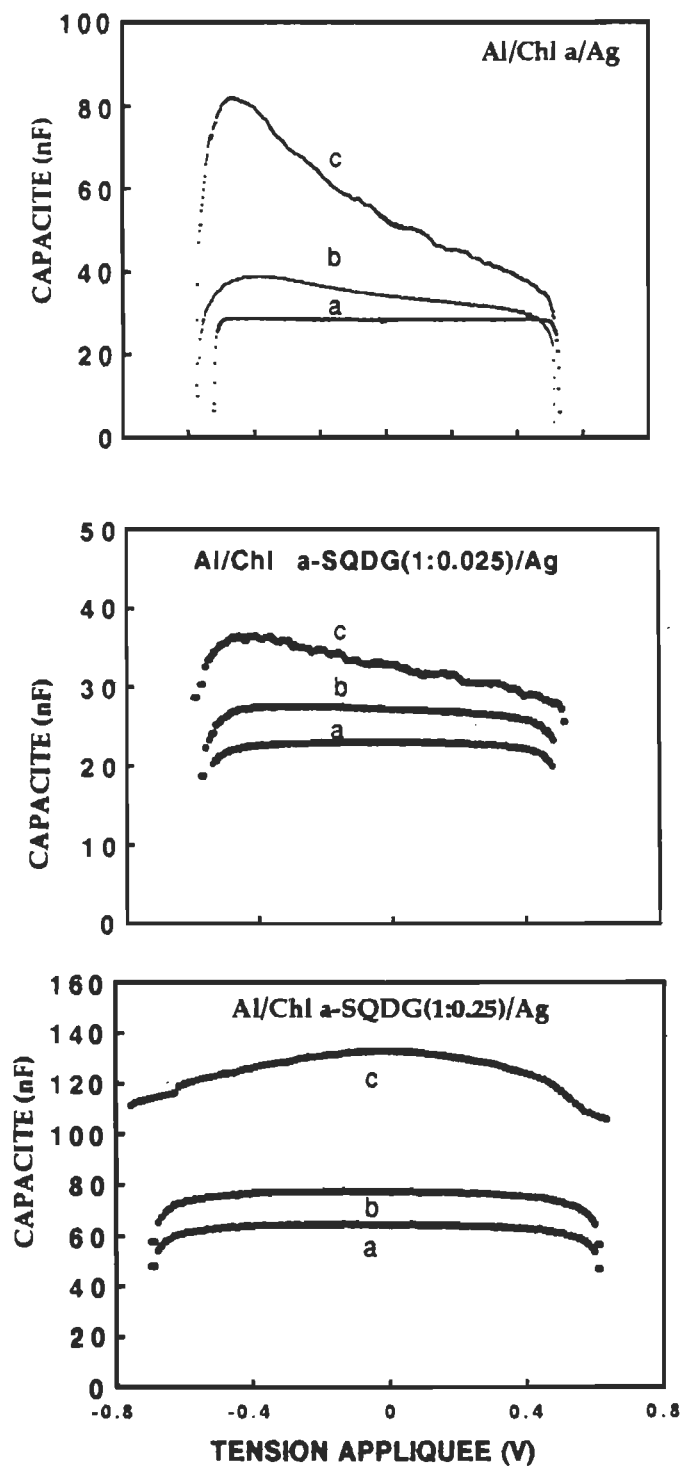


Figure 34. Courbes C-V pour les différentes cellules à a) 100 Hz b) 0.1 Hz et c) 0.01 Hz.

où μ_0 est la mobilité liée aux mouvements des charges libres, θ est la fraction des porteurs de charge libres par rapport à celles qui sont piégées.

La fraction des porteurs de charge libres peut être exprimée en fonction de la durée de vie moyenne des porteurs libres (τ) et de la durée de vie moyenne de piégeage (τ_r) selon la relation [106]:

$$\theta = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (49)$$

de (44) et (45) on tire:

$$\mu = \mu_0 \frac{\tau}{\tau_r} \quad (50)$$

En général, le remplissage des pièges ne se fait pas instantanément. Il existe une constante de temps de piégeage qui est donnée par le produit de la résistance et de la capacité. Elle dépend de la profondeur des pièges et de l'énergie des porteurs au moment où ils tombent dans les pièges. L'expression de la résistance est déjà donnée dans l'équation (45) à la page 84 tandis que celle de la capacité peut être tirée de l'équation (8) de la page 24 comme étant:

$$C = \left[\frac{qN_a \epsilon \epsilon_0}{2(V_d + V)} \right]^{\frac{1}{2}} A \quad (51)$$

La constante de temps devient:

$$CR = \frac{d}{\mu} \left[\frac{\epsilon \epsilon_0}{2qN_a (V_d + V)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

De cette relation on voit que si le produit $\mu N_a^{1/2}$ est petit, la constante de temps sera grande. Autrement dit, si le temps de piégeage moyen est grand, la mobilité devient petite et la constante de temps augmente. Il faut donc travailler à de basses fréquences si on veut que la jonction réponde à la tension appliquée. A 100 Hz, la période (1/f) de cette dernière est inférieure au temps de piégeage de sorte que les charges n'arrivent pas à suivre les variations de la tension appliquée. Il est évidemment clair qu'à cette fréquence, à part la capacité du diélectrique entre les électrodes, aucun paramètre de jonction ne peut être déterminé.

Néanmoins, de cette capacité, nous pouvons déduire l'épaisseur de chaque cellule à partir de la relation qui donne la valeur de la capacité pour un condensateur plan (équation 6 à la page 23). On trouve ainsi pour les 44 monocouches de Chl a une valeur de 540 Å qui se compare assez bien à celle de 572 Å trouvée à la section précédente en portant en graphique l'inverse de capacité en fonction du nombre de monocouches. Si on suppose que la constante diélectrique des mélanges Chl a - SQDG reste approximativement la même que celle de la Chl a pure, on aura 520 Å pour les 44 monocouches du mélange chl a - SQDG (1:0.025) et 443 Å pour celles du mélange Chl a - SQDG (1:0.25).

Abstraction faite de l'incertitude que nous pouvons avoir sur la valeur de la constante diélectrique des mélanges Chl a - SQDG, nous pouvons constater que l'épaisseur des cellules diminue si on augmente la quantité du SQDG dans le mélange. Cela est probablement dû au fait que les dépôts des monocouches des mélanges sont moins bonnes que celles de la Chl a pure. Un tel phénomène a été rapporté par Yoneyama et al. [107] sur des cellules du type Al/Asy-CuPc/Ag (Asy-CuPc = Asymmetrically Substituted Copper Phthalocyanine). Ayant fabriqué volontairement des films de mauvaise qualité en utilisant une solution d'Asy-CuPc laissée au réfrigérateur pendant plus de deux semaines, ils ont obtenu des cellules dont les performances étaient aussi basses que celles des cellules faites à base d'Asy-CuPc fraîchement préparé mais en utilisant un nombre de monocouches relativement bas (<10). Ils en ont déduit que les cellules faites avec un nombre peu élevé de monocouches tout comme celles fabriquées avec la vieille solution se caractérisent par un haut taux de densité de pièges dû à la disparition de l'uniformité ainsi qu'à une orientation désordonnée des molécules qui détériorent les propriétés photovoltaïques et électriques des cellules. Toujours selon ces auteurs, les molécules tendent à être mieux ordonnées avec l'augmentation du nombre de monocouches. En effet, par des mesures d'absorbance de la lumière polarisée, ils ont établi que les molécules du pigment s'orientent de mieux en mieux au fur et à mesure que le nombre de monocouches augmente. Cela expliquerait aussi le fait que les meilleures performances des cellules à base de monocouches de Chl a sont obtenues avec un nombre élevé de monocouches (entre 40 et 50

monocouches [24]). Toutefois, tout comme dans le cas des monocouches de Chl a, les auteurs rapportent qu'au-delà d'un certain nombre de monocouches (>15 dans le cas de Asy-CuPu) les performances des cellules commencent à diminuer. Ils expliquent ce phénomène par le fait qu'en augmentant le nombre de monocouches, on augmente l'absorption et l'ordre des molécules mais on augmente en même temps, la résistance des cellules. L'augmentation de la résistance en fonction du nombre de monocouches est aussi rapportée par Désormeaux [108] pour des cellules du type Al/ monocouches de Chl b/Ag.

Quoi qu'il en soit, la non variation de la capacité en fonction de la tension appliquée aux cellules du type Al/Chl a - SQDG(1:0.25)/Ag n'est nullement liée à leur faible épaisseur. En effet, des cellules à base de 20 monocouches de Chl a pure qui correspondent à une épaisseur de 252 Å, montrent bel et bien une dépendance de la capacité en fonction de la tension (figure 35).

Toutefois, les résultats de l'étude de Yoneyama et al. [107] soutiennent notre hypothèse selon laquelle la perte des performances de nos cellules avec une grande proportion de SQDG pourrait être liée à une perturbation de l'ordre et/ou de l'orientation des molécules de Chl a qui affecterait les mécanismes de génération et de transport des porteurs de charge. De plus, cela expliquerait nos résultats des mesures de capacité. En effet, la constance de la capacité en fonction de la tension pourrait être le résultat du désordre créé dans le film suite à une dilution du pigment par le lipide ou encore suite à l'effet

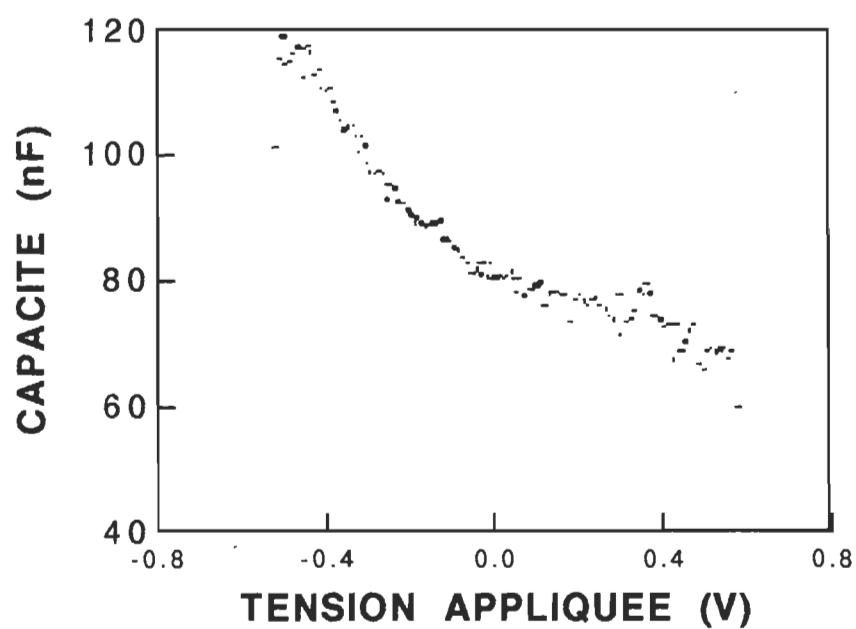


Figure 35. Courbe C-V pour une cellule à base de 20 monocouches de Chl a pure à 0.01 Hz.

de sa charge négative sur les porteurs de charge photogénérés. Les molécules de SQDG constitueraient ainsi des pièges ou des centres de recombinaison pour ces porteurs de charge qui, une fois piégés, ne seraient plus en mesure de suivre les variations de la tension appliquée. La linéarité de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée, caractéristique d'une bonne jonction Schottky, ne serait donc pas observée.

c) Courbes $1/C^2$ en fonction de V

La figure 36 montre les courbes de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée pour les différents types de cellule à l'obscurité et à 0.01Hz. Alors qu'on observe une variation de la capacité en fonction de la tension appliquée pour les cellules à base de Chl a pure (figure 36A), on ne remarque aucune variation dans le cas des cellules à base du mélange Chl a - SQDG(1:0.25) représentées par la figure 36C. Pour les mélanges Chl a - SQDG (1:0.025) de la figure 36B, une légère variation apparaît mais là aussi la linéarité qui caractérise les jonctions Schottky n'est pas observée. Le calcul des paramètres de jonction n'étant possible que si on est en présence d'une bonne linéarité, la détermination de ces derniers n'a été possible que dans le cas des cellules à base de Chl a pure. La pente de la droite obtenue dans ce cas nous a donné une densité de charge de $3.4 \times 10^{23} / m^3$. Son intersection avec l'axe des tensions nous a donné un potentiel de diffusion de 0.7 V. La largeur de la zone de déplétion a été évaluée à 295 Å.

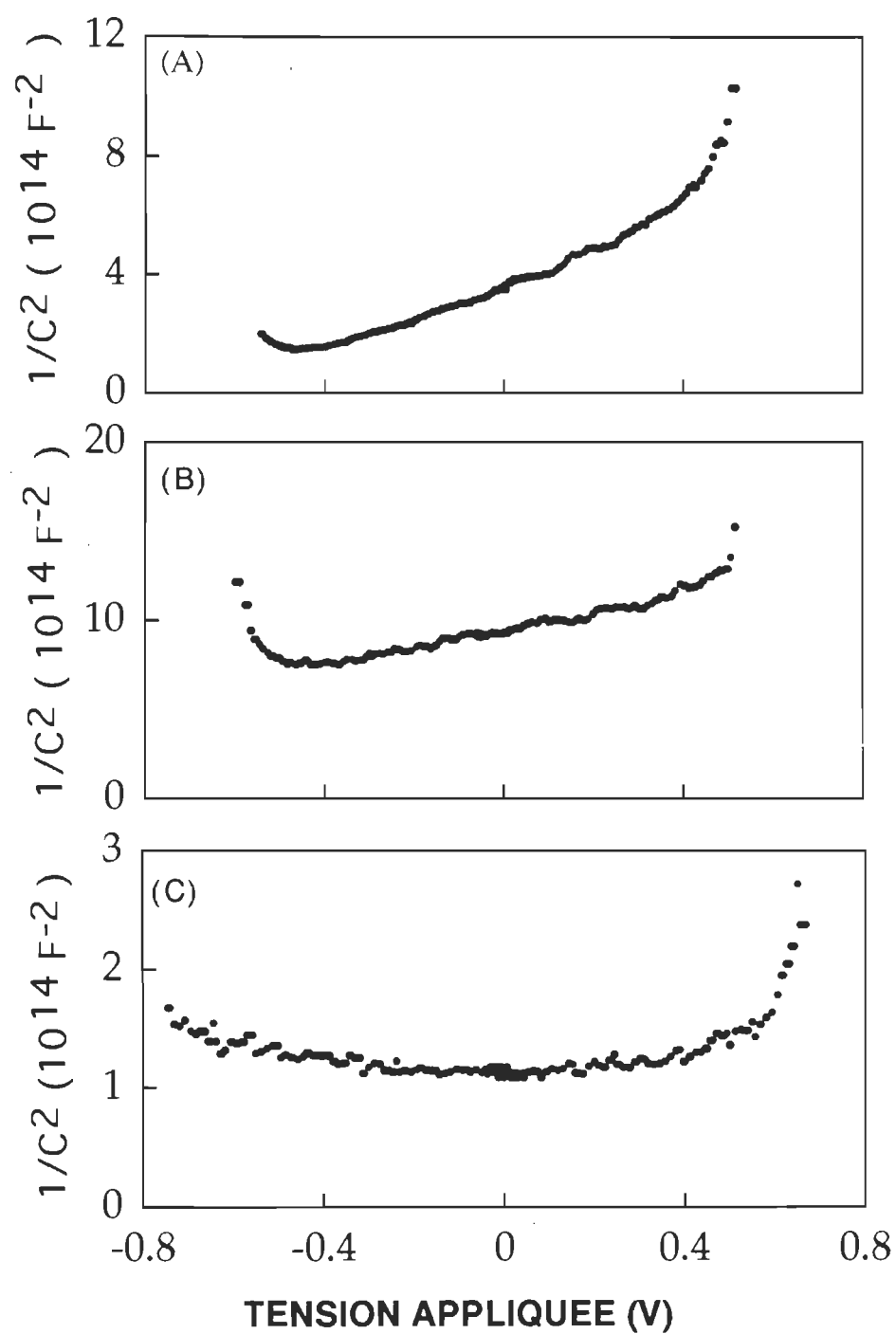


Figure 36. $1/C^2$ - V à 0.01 Hz pour (A) Al/Chl a/Ag, (B) Al/Chl a-SQDG(1:0.025)/Ag et (C) Al/Chl a-SQDG(1:0.25)/Ag.

Comme on l'a déjà souligné plus haut, les cellules à base de mélanges Chl a - SQDG se comportent comme si tous les porteurs de charge étaient pris dans des pièges très profonds, ce qui les laisserait insensibles à toute variation de la tension appliquée.

Un des moyens souvent utilisé pour dépiéger les porteurs de charge est l'illumination des cellules par une intensité lumineuse appropriée (suffisante pour dépiéger les porteurs de charge mais assez faible pour éviter la détérioration du pigment). L'explication qu'on donne à ce phénomène de dépiégeage par l'illumination est l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge qui conduirait à une diminution du temps de piègeage [38,106].

Dans le but d'observer un éventuel dépiégeage qui pourrait avoir lieu dans nos cellules à base de mélange Chl a - SQDG, nous les avons éclairées avec une intensité lumineuse allant jusqu'à $21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ à 672 nm. La figure 37 montre les courbes ainsi obtenues (courbes A et courbe B). Alors qu'on constate une tendance à la linéarité dans la courbe du mélange Chl a - SQDG(1:0.025), aucune variation n'est observée dans celle du mélange Chl a - SQDG(1:0.25). Cela suggère que l'introduction de grandes quantités de lipide dans le pigment entraîne une grande quantité de pièges de sorte que l'intensité lumineuse utilisée n'est pas suffisante pour le dépiégeage des porteurs de charge. Une plus grande intensité serait peut être nécessaire mais risquerait d'aboutir à une destruction du pigment. L'utilisation de la température, qui constitue un autre moyen de dépiégeage des porteurs

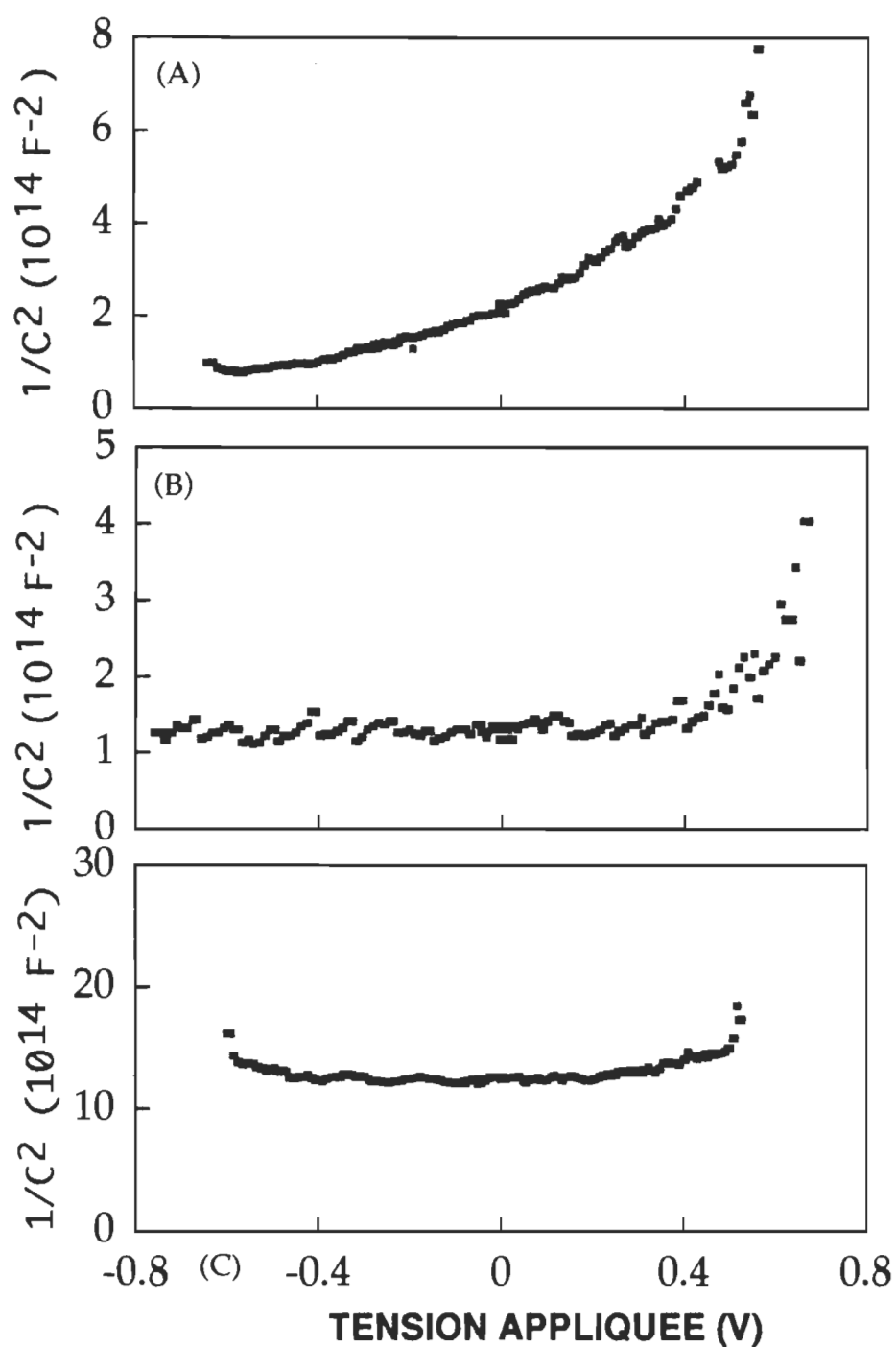


Figure 37. Courbes $1/C^2 - V$ à 0.01 Hz pour: (A) Al/Chl \underline{a} - SQDG (1:0.025)/Ag et (B) Al/Chl \underline{a} - SQDG (1:0.25)/Ag sous éclaïrement ($21 \mu W/cm^2$) ainsi que (C) Al/23CdAr/Ag.

de charge [109] et qui serait peut être moins néfaste pour le pigment est une avenue à envisager dans les perspectives d'avenir. Tout se passe donc comme si, le mélange Chl a - SQDG (1:0.25) se comportait comme un simple diélectrique pris en sandwich entre les deux électrodes.

A titre de comparaison, nous avons effectué des mesures de capacité sur des cellules faites à base de 23 monocouches d'arachidate de cadmium qui, en terme d'épaisseur du diélectrique entre les deux électrodes (Al et Ag), correspondent à 44 monocouches de Chl a. En effet, on a déjà établi plus haut qu'une monocouche de CdAr a une épaisseur de 28 Å tandis que celle de Chl a est d'environ 13 Å. Comme avant la déposition des 44 monocouches de Chl a on procède d'abord à une déposition d'une monocouche de CdAr, on se retrouve avec une épaisseur de 644 Å ($23 \times 28 \text{ Å}$) pour le CdAr qui équivaut à celle de 600 Å ($28 \text{ Å} + 44 \times 13 \text{ Å}$) de Chl a. La courbe (C) de la figure 37 montre la courbe obtenue dans ce cas à 0.01 Hz. Tout comme dans le cas des cellules du type Al/Chl a - SQDG(1:0.25)/Ag, on remarque une absence totale d'une quelconque variation de la capacité en fonction de la tension appliquée.

Les observations qui précèdent nous permettent de conclure cette partie en affirmant que les molécules de SQDG constituent des pièges très profonds pour les porteurs de charge. Par le biais de sa charge négative, il capte les trous (porteurs de charge majoritaires dans la Chl a) et les immobilise pendant une durée assez longue

rendant ainsi la zone de charge d'espace insensible à toute variation de la tension appliquée.

Nous devons souligner toutefois que ceci semble être en contradiction avec les résultats des mesures photovoltaïques. En effet, cette immobilisation des trous pour une longue durée devrait résulter en une augmentation du courant photogénéré dans la mesure où elle permettrait aux électrons d'échapper à la recombinaison. Les résultats des mesures photovoltaïques nous montrent le contraire: au lieu d'augmenter, le courant diminue avec l'ajout du SQDG dans les cellules.

Cette apparente contradiction s'estompe si l'on considère que le courant total résulte du flux des électrons dans un sens et des trous dans l'autre. Il est tout à fait normal que si le lipide piège les trous de façon permanente, ces derniers ne pourront plus apporter leur contribution au courant total circulant dans le circuit. Par ailleurs, la diminution des performances des cellules ne vient pas du seul effet de ces pièges. Elle peut aussi provenir, comme on l'a déjà relevé plus haut, de la formation de complexes Chl a - SQDG qui peuvent détériorer le caractère rectifiant de l'interface Al/pigment.

CHAPITRE V

CONCLUSION

L'approfondissement des connaissances sur les mécanismes conduisant à l'efficacité de séparation de charges est un souci permanent pour ceux qui s'intéressent à une meilleure maîtrise de la technologie des cellules photovoltaïques.

Le présent travail s'inscrivait dans ce cadre dans la mesure où il s'était fixé pour objectif de vérifier si, grâce à son champ électrique intrinsèque, un lipide chargé tel que le SQDG pouvait supprimer la recombinaison des porteurs de charge photogénérés et ainsi augmenter l'efficacité de séparation des charges dans la Chl a.

Les résultats obtenus tant pour les mesures photovoltaïques que pour les caractéristiques I - V et C - V nous ont conduit à constater que c'est plutôt l'inverse qui se produit. En effet, les cellules à base de mélanges Chl a - SQDG présentent des valeurs d'efficacité de conversion énergétique de loin inférieures à celles des cellules à base de Chl a pure. Les caractéristiques I-V et les mesures de capacité qui permettent de caractériser la zone photoactive responsable de l'effet photovoltaïque nous ont conduit à mettre en évidence que les faibles valeurs d'efficacité de conversion énergétique de ces cellules sont

reliées à la détérioration des propriétés rectificatrices de la jonction Al/Chl a. L'introduction du SQDG dans une solution de Chl a résulterait en une formation de complexes Chl a - SQDG qui ne seraient pas aptes à former de bonnes jonctions Schottky avec les électrodes utilisées.

Une autre conséquence de la formation de tels complexes qui a été évoquée est que ces derniers pourraient perturber l'orientation et/ou l'entassement des molécules du pigment entraînant par là même une difficulté dans le transfert des excitons. Cela reste néanmoins une hypothèse qui serait à vérifier. Des études de durée de vie de fluorescence des monocouches mixtes de Chl a et du lipide ainsi que des analyses des spectres en infra-rouge par transformées de Fourier (FTIR) pourraient aider à déterminer le type d'interaction ayant lieu entre les deux composés s'il y en a une. Une observation du mélange au microscope à balayage à effet tunnel (STM) ou à force atomique (AFM) pourrait aussi, éventuellement, fournir quelques renseignements sur l'orientation des molécules du mélange. Nous n'avons pas pu réaliser ce type d'expériences mais nous pensons que de telles études seraient d'un grand intérêt dans la mesure où elles pourraient permettre une meilleure compréhension du comportement des molécules de Chl a une fois qu'elles sont mélangées à d'autres molécules. Il a été récemment montré, par exemple, par observation au STM [110] que l'exposition aux vapeurs de dioxane des films de Chl a changeait le packaging des molécules de Chl a corroborant ainsi l'hypothèse du modèle proposé par Leblanc et Chapados [111]; à savoir que chaque molécule de

dioxane s'intercale entre deux molécules de Chl a en se liant à leurs ions Mg^{2+} par le biais de ses atomes d'oxygène. A la lumière de ces résultats, nous pouvons supposer une réaction similaire lorsque la Chl a est mélangée avec le SQDG, la charge négative de ce dernier se liant à l'ion Mg^{2+} de la Chl a tel que suggéré par Van Gurp et al. [35]. Cela rendrait alors possible la formation des complexes Chl a - SQDG que nous avons évoqués plus haut.

Soulignons enfin que, quand bien même il n'y aurait pas de formation de ces complexes, la simple présence de molécules de SQDG dans la zone de charge d'espace peut détériorer les propriétés rectificatrices de la jonction Al/Chl a. Tout repose donc sur la qualité du contact métal-semiconducteur. Un meilleur contrôle de ce dernier devrait sûrement contribuer à une meilleure performance des cellules photovoltaïques.

REFERENCES

1. Bolton, J.R. Solar fuel. Science 1978, 202, 705 - 711.
2. Dodelet, J.P., Pommier, H.P. & Ringuet, M. Characteristics and behavior of electrodeposited surfactant phthalocyanine photovo-voltaic cells. J. Appl. Phys., 1982, 53, 4270 - 4277.
3. Fan, F.R. & Faulkner, L.R. Photovoltaic effects of metal free and zinc phthalocyanines. I. Dark electrical properties of rectifying cells. J. Chem. Phys., 1978, 69, 3334 - 3340.
4. Ghosh, A.K., Morel, D.L., Feng, T., Shaw, R.F. & Rowe Jr., C.A. Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg Phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells. J. Appl. Phys., 1974, 45, 230 - 236.
5. Loutfy, R.O., Sharp, J.H., Hsiao, C.K. & Ho, R. Phthalocyanine organic solar cells. Indium/X-metal free phthalocyanine Schottky barriers. J. Appl. Phys., 1981, 52, 5218 - 5230.
6. Bardwell, J.A. & Bolton, J.R. Monolayer studies of 5-(4-Carboxy-phenyl)-10,15,20-tritoly-Porphyrin. II Photovoltaic study of multilayer sandwich cells. Photochem. Photobiol., 1984, 40, 319 - 327.

7. Kampas, F.J. & Gouterman, M. Porphyrin films. Photovoltaic properties of octaethylporphine and tetraphenylporphine. J. Phys. Chem., 1977, 81, 690 - 695.
8. Nevin, W.A. & Chamberlain, G.A. Dark and photovoltaic properties of doped tetraphenyl-porphyrin sandwich cells. Part 1: Doping effects and dark electrical properties. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2., 1989, 85, 1729 - 1745.
9. Yamashita, K., Kihara, N., Shimidzu, H. & Suzuki, H. Photovoltaic properties of meso-tetraarylporphyrins. Photochem. Photobiol., 1982, 35, 1 - 7.
10. Chamberlain, G.A. & Cooney, P.J. Photovoltaic properties of merocyanine solid-state photocells. Nature, 1981, 289, 45
11. Gosh, A.K. & Feng, T. Merocyanine organic solar cells. J. Appl. Phys., 1978, 49, 5982 - 5989.
12. Skotheim, T., Yang, J.M., Otvos, J. & Klein, M.P. Photovoltaic properties of Au-merocyanine-TiO₂ sandwich cells. I. Dark electrical properties and transient effects. J. Chem. Phys., 1982, 77, 6144 - 6150.
13. Skotheim, T., Yang, J.M., Otvos, J., & Klein, M.P. Photovoltaic properties of Au-merocyanine-TiO₂ sandwich cells. II. Properties of illuminated cells and effects of doping with electron acceptors. J. Chem. Phys., 1982, 77, 6151 - 6161.

14. Clayton, R.K. Photosynthesis: physical mechanisms and chemical patterns, Cambridge University Press, 1980.
15. Corker, G.A. & Lundström, I. Small signal admittance of metal chlorophyll a / Hg photovoltaic sandwich cells. Photochem. Photobiol., 1977, 26, 139 - 149.
16. Corker, G.A. & Lundström, I. Trapped-electron doping of photovoltaic sandwich cells containing microcrystalline chlorophyll a. J. Appl. Phys., 1978, 49, 686 - 700.
17. Dodelet, J.P., Le Brech, J. & Leblanc, R.M. Photovoltaic efficiencies of microcrystalline and anhydrous chlorophyll a. Photochem. Photobiol., 1979, 29, 1135 - 1145.
18. Dodelet, J.P., Le Brech, J., Chapados, C. & Leblanc, R.M. Photovoltaic action spectra and efficiencies of chlorophyll a species absorbing near 700 nm. Photochem. Photobiol., 1980, 31, 143 - 155.
19. Jones, R., Tredgold, R.H. & O'Mullane, J.E. Photoconductivity and photovoltaic effects in Langmuir-Blodgett films of chlorophyll a. Photochem. Photobiol., 1980, 32, 223 - 232.
20. Tang, C.W. & Albrecht, A.C. Photovoltaic effects of Metal-Chlorophyll a-metal sandwich cells. J. Chem. Phys., 1975, 62, 2139 - 2149.

21. Tang, C.W. & Albrecht, A.C. Transient photovoltaic effects in metal-chlorophyll a-metal sandwich cells. J. Chem. Phys., 1975, 63, 953 - 961.
22. Tang, C.W. & Albrecht, A.C. Chlorophyll a photovoltaic cells. Nature, 1975, 254, 507 - 509.
23. Dodelet, J.P., Lawrence, M.F., Ringuet, M. & Leblanc, R.M. Electron transfert from chlorophyll a to quinone in mono-and multilayer arrays. Photochem. Photobiol., 1981, 33, 713 - 720.
24. Lawrence, M.F., Dodelet, J.P. & Ringuet M. Photovoltaic effect of chlorophyll a-quinone systems in multilayers arrays. Photochem. Photobiol., 1981, 34, 393 - 401.
25. Parent, L. Etude des propriétés d'absorption, de fluorescence et de photoconductivité d'assemblages de films mono-moléculaires constitués de chlorophylle a et de phéophytine a. Mémoire de maîtrise (Energie), Université du Québec à Trois-Rivières, 1983.
26. Diarra, A., Hotchandani, S., Max, J.J. & Leblanc, R.M. Photovoltaic properties of mixed monolayers of chlorophyll a and carotenoid canthaxanthin. J.Chem. Soc. Faraday. Trans 2, 1986, 82, 2217 - 2231.
27. Popovic, Z.D. Ionized impurity induced photocarrier generation in organic energy conversion systems. J. Chem. Phys., 1982, 77, 498 - 508.

28. Benson, A.A., Daniel, H. & Wiser, R. A sulfolipid in plants. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1959, 45, 1582 - 1587.
29. Murata, N., Higashi, S.I. & Fujimura, Y. Glycerolipids in various preparations of photosystem II from spinach chloroplasts. Biochim. Biophys. Acta, 1990, 1019, 261 - 268.
30. Murphy, D.J. & Woodrow, I.E. The lateral segregation model. In Thomson, Mudd and Gibbs(eds) Biosynthesis and function of plant lipids. American Society of Plant Physiologists, 1983.
31. Siegenthaler, P.-A., Rawyler, A. & Giroud, C. Spatial organization and functional roles of acyl lipids in thylakoid membrane. In P.K. Stumpf, J.B. Mud and W.D. Nes(eds), Metabolism, Structure and Function of plant lipids. New York: Plenum press, 1987.
32. Barber, J. & Gounaris, K. What role does sulpholipid play within the thylakoid membrane? Photosynth.Res., 1986, 9, 239 - 249.
33. Beddard, G.S., Carlin, S.E. & Porter, G. Concentration quenching of chlorophyll fluorescence in bilayer lipid vesicles and liposomes. Chem. Phys. Lett., 1976, 43, 27-32.
34. Ducharme, D., Shibata, O., Munger, G. & Leblanc, R. M. Properties of mixed Chlorophyll a-Glycolipid monolayers. Thin Solid Films, 1989, 180, 135 - 140.

35. Van Gorp, M., Van Ginkel, G. & Levine, Y.K. On the influence of the lipid matrix on energy transfer processes in self-assembling chlorophyll-lipid systems. Biochim. Biophys. Acta, 1988, 938, 71-78.
36. Weier, T.E. & Benson, A.A. The molecular organisation of chloroplast membranes. Am. J. Bot., 1967, 54, 389.
37. Oueriagli, A., Kassi, H., Hotchandani, S. & Leblanc, R.M. Analysis of dark current-voltage characteristics of Al/Chlorophyll a / Ag sandwich cells. J. Appl. Phys., 1992, 71, 5523 - 5530.
38. Twarowski, A.J. & Albrecht, A.C. Depletion layer studies in organic films: Low frequency capacitance measurements in polycrystalline tetracene. J. Chem. Phys., 1979, 70, 2255 - 2261.
39. Kassi, H. Mécanismes de transport et de photogénération des porteurs de charge dans le semiconducteur organique chlorophylle a. Mémoire de maîtrise (Physique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1989.
40. Kassi, H., Hotchandani, S., Leblanc, R.M., Beaudoin, N.. & Déry, M. Pulsed photoconductivity of chlorophyll a, SPIE, 1991, 1436, 58-67.
41. Kassi, H., Hotchandani, S. & Leblanc, R.M. Hole transport in microcrystalline chlorophyll a. Appl. Phys. Lett., 1993, 62, 2283 - 2285.

42. Adler, R.B., Smith, A.C. & Longini, R L. Introduction to semiconductors physics. New York: John Wiley Inc., 1964.
43. Bernard, E. Energie solaire photovoltaïque (volume 1). Paris: Ellipses Editions Marketing et l'UNESCO, 1993.
44. Dalven, R. Introducon to applied solid state physics (2nd ed.). New York: Plenum Press, 1990.
45. Dube, R.H. Photoconductivity of solids: Electrons transfer in crystals. New York: John Wiley and Sons. Inc.,1960.
46. Kao, K.C. & Hwang, W. Electrical transport in solids. Oxford: Pergamon Press, 1981.
47. Mathieu, H. Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques. Paris: Masson, 1990.
48. Ramirez, V. Les diodes modernes. De la théorie à l'utilisation. Paris: Bordas, 1981.
49. Sze, S.M. Physics of Semiconductor Devices. Wiley-Interscience, 1969.
50. Rosenberg, B. & Camiscoli, J.F. Photo and Semiconduction in crystalline chlorophyll a and b. J. Chem. Phys., 1961, 3, 982 - 991.

51. Terenin, A., Putzeiko, E. & Akimov, I. Energy transfer in system of connected organic molecules. Discuss. Faraday Soc., 1959, 27, 83.
52. Donald, A.S. (Ed.). Electrical Properties of Polymers. New York: Rochester, 1982.
53. Rivière, J.C. Solid State Surface Science. New York: M.Green & M.Dekker (Eds), 1969.
54. Duke, C.B. Tunneling in Solids. New York: Academic Press, 1969.
55. Worf, E.L. Principles of electron tunneling spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1969.
56. Lambert, M.A. & Peter, M. Current injection in solids. New York: Academic Press, 1970.
57. Frenkel, J. On pre-break down phenomena in insulators and electronic semiconductors. Phys.Rev.,1938, 54, 647 - 648.
58. Oueriagli, A. Etude des propriétés électriques des cellules photovoltaïques à base de films de chlorophylle a microcristalline à l'aide de la caractéristique courant-tension. Thèse de doctorat. (Biophysique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1993.
59. Morel, D.L., Stogryn, E.L., Ghosh, A.K., Feng, T., Purwin, P.E., Shaw, R.F., Fishman, C., Bird, G.R. & Piechowski, A.P. J. Phys. Chem., 1984, 88, 923.

60. Omata, T. & Murata, N.A. Rapid and efficient method to prepare chlorophyll a and b from leaves. Photochem. Photobiol., 1980, 31, 183 - 185.
61. Kampas, F.J. & Gouterman, M. Octaethylporphin films. II Absorption and emission of amorphous films. J. Lumin., 1976, 14, 121 - 129.
62. Tanimura, K., Kawai T. & Sakata, T. Fluorescence quenching via charge injection at the interface between tetraphenylporphine and SnO₂. J. Phys. Chem., 1979, 83, 2639 - 2643.
63. Menzel, R. & Loutfy, R.O. Charge-carrier photogeneration in doped metal-free phthalocyanine. Chem. Phys. Lett., 1980, 72, 522-527.
64. Lawrence, M.F., Dodelet, J.P. & Dao, L.H. Improvement of Al/Al₂O₃/multilayer array of chlorophyll a / Ag photovoltaic cell characteristics by treatment of the aluminium electrode. J. Phys. Chem., 1984, 88, 950 - 955.
65. Rose, A. Modèle pour rendre compte de $I_{ph} \sim I_{inc} [1/2 \leq a \leq 1]$. Photoconduction, modèles et problèmes annexes. Paris: Dunod, 1966.
66. Fan, F.R. & Faulkner, L.R. Photovoltaic effects of metal free and zinc phthalocyanine. I. Dark electrical properties of rectifying cells. J. Chem. Phys., 1978, 69, 3334 - 3340.

67. Diarra, A. Etude de cellules photovoltaïques à base de mélanges de chlorophylle a et de canthaxanthine. Thèse de doctorat (Biophysique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1988.
68. Hovel, A.J. Semiconductors and Semimetals. New York: Academic Press, 1975.
69. Backus, C. Principles of photovoltaic conversion. In G. Furian, N. A. Mancini and A. A. M. Sayigh (eds), Non conventional Energy. New York: Plenum, 1984 PP. 297 - 348.
70. Dodelet, J.-P., Lawrence, M.F., Ringuet, M. & Leblanc, R.M. Electron transfer from chlorophyll a to quinone in mono-and multilayer arrays. Photochem. Photobiol., 1981, 33, 713 - 720.
71. Chapados, C. & Leblanc, R.M. Aggregation of chlorophylls in monolayers V. The effect of water on chlorophyll a and chlorophyll b in mono and multilayer arrays. Biophys. Chem., 1983, 17, 211 - 244.
72. Picard, G. Effet de l'environnement lipidique et protéinique sur la durée de vie de fluorescence de la chlorophylle a en film monomoléculaire et en film Langmuir-Blodgett. Thèse de doctorat (Biophysique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1990.
73. Lapaze, D. & Youm, I. Modélisation d'une cellule photovoltaïque I: Détermination des paramètres à partir de la caractéristique

- courant-tension sous éclairnement. Solar Cells, 1985 14, 167 - 177.
74. Lapaze, D. & Youm, I. Modélisation d'une cellule photovoltaïque II: Détermination des paramètres à partir de la caractéristique courant-tension à l'obscurité. Solar cells, 1985, 14 179 - 186.
 75. Merrit, Y.V. Photovoltaic phenomena in organic solids. In Seanor, D. (ed.) Electrical properties of polymers. New York: Academic Press. Inc., 1982, PP. 127 - 214.
 76. Padovani, F.A. & Sumner, G. J. Appl. Phys. 1969, 36, 3744
 77. Padovani, F.A. Forward voltage-current characteristics of metal-silicon Schottky barriers. J. Appl. Phys., 1967, 38, 891.
 78. Rhoderick, E.H. Metal-semiconductor contacts. IEEE Review, 1982, 129, 1 - 14
 79. Désormeaux, A., Max, J.-J. & Leblanc, R.M. Photovoltaic and electrical properties of Al/Langmuir-Blodgett films/Ag sandwich cells incorporating either chlorophyll a, chlorophyll b or zinc porphyrin derivative. J. Phys. Chem., 1993, 97, 6670.
 80. Ségui, J., Hotchandani, S., Badou, D. & Leblanc, R.M. Photoelectric properties of ITO/CdS/Chlorophyll a /Ag heterojunction solar cells. J. Phys. Chem., 1991, 95, 8807 - 8812.
 81. Yavorski, B. & Detlaf, A. Aide-mémoire de physique, Moscou: Mir, 1975.

82. Weast, R.C. (ed), Handbook of Chemistry and Physics (61st ed), Boca Raton: CRC Press Inc., 1986.
83. Bellamy, W.D., Gaines, G.L.Jr. & Tweet, A.G. J. Chem. Phys. 1963, 39, 2528 - 2538.
84. Mann, B. & Kuhn, H. Tunneling through fatty acid salt monolayers. J. Appl. Phys., 1971, 42, 4398 - 4405.
85. Matsuda, A., Sugi, M., Fukui, T., Izima, S., Miyahara, M. & Otsubo, Y. Structure study of multilayer assembly films. J. Appl. Phys., 1977, 48, 771 - 774.
86. Furtlehner, J.P. & Messier, J. Conduction in MIM structures with an organic monomolecular layer at high electric fields. Thin Solids Films, 1980, 68, 233 - 239.
87. Shu, Q.Q., Love, P.J., Bayman, A. & Harisma, P.K. Aluminium corrosion: correlations of corrosion rate with surface coverage and tunneling spectra of organic inhibitors. Appl. Surf. Sci., 1982, 13, 374 - 388.
88. Grimblot, J. & Eldridge, J.M. II. Oxidation of Al films. J. Electrochem. Soc., 1982, 129, 2369 - 2372.
89. Yamashita, K. & Kihara, N. MIS Schottky barrier parameters of Al/meso-tetraphenylporphinatomagnesium (II) /Ag cell. Chem. Lett., 1981, 307 - 310.

90. Card, H. C. & Yang, E.S. MIS-Schottky Theory under conditions of optical carrier generation in solar cells. Appl. Phys. Lett., 1976, 29, 51 - 53.
91. Fonash, S.J. The role of the interfacial layer in metal-semiconductor solar cells. J. Appl. Phys., 1975, 46, 1286 - 1289.
92. Lillington, D.R. & Townsend, W.G. Effects of interfacial oxide layers on the performance of silicon Schottky-barrier solar cells. Appl. phys. Lett., 1976, 28, 97 - 98
93. Singh, R. & Shewchun, J. Photovoltaic effect in MIS diodes or Schottky diodes with an interfacial layer. Appl. Phys. Lett., 1976, 28, 512 - 514.
94. Swami, N.K., Srivastava, S. & Ghule, H.M. The role of the interfacial layer in Schottky barrier solar cells. J. Phys. D: Appl. phys., 1979, 12, 765 - 771
95. Townsend, W. G. Schottky barrier Solar cells. In NATO ASI Series B, Vol 69. Cordon, F., Gomes, W. P. et Dakeyser, W. (eds). New York: Plenum, 1980, P. 67.
96. Hofman, P. & Bradshaw, A.M. The interaction of oxygen with aluminium single crystal surfaces: Mainly $\Delta\emptyset$ aspects. Surface Sci., 1979, 80, 344 - 351.

97. Kanayama, S., Hiroi, M., Okuyama, N. & Yasunaga, H. Formation of MIS structure in organic cell Al/Pb-phthalocyanine/ITO. Japan. J. Appl. Phys., 1983, 22, 348 - 350.
98. Nevin, W.A. & Chamberlain, G.A. Effect of oxide thickness on the properties of metal-insulator-organic semiconductor photo voltaic cells. IEE Transactions on electron devices., 1993, 40, 75 - 81.
99. Nasr, C., Hotchandani, S., Kassi, H., Nsengiyumva, S. & Leblanc, R.M. Depletion layer characteristics of Al/microcrystalline chlorophyll a /Ag sandwich cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 36, 261 - 270.
100. Vink, T.J. Nuiwesteeg, J.-B. & Overshirzen, G. Tunneling through thin oxide interface layers in a-SiH Schottky diodes. J. Appl. Phys., 1992, 71, 4399 - 4404.
101. Gauvin, S. Nouvelle approche de l'effet tunnel dans les films organiques monomoléculaires: conception d'un spectromètre à effet tunnel. Thèse de doctorat (Biophysique) Université du Québec à Trois-Rivières, 1994.
102. Ségui, J. Propriétés photovoltaïques des cellules en sandwich ITO/CdS/Chl a / Ag. Mémoire de maîtrise (Biophysique) Université du Québec à Trois-Rivières, 1992.

103. Chamberlain, G.A. & Malpas, R.E. Solid state and liquid-junction photovoltaic properties of some polar dyes. Faraday Discuss. Chem. Soc., 1980, 70, 299 - 310.
104. Bertelson, R.C. in Brown, G.H. (ed) Technics of Chemistry, London: Wiley, 1971 Chap. 3.
105. Diarra, A. Hotchandani, S., Kassi, H. & Leblanc, R.M. Capacitance characteristics of mixed monolayers of chlorophyll a and carotenoid canthaxanthin. Appl. Surf. Sci., 1991, 48/49, 567 - 571.
106. Baguslavskii, L.I. & Vannikov, A.V., Organic semiconductors and biopolymers, New York: Plenum Press, 1970.
107. Yoneyama, M. Sugi, M., Saito, M., Ikegami, K., Kuroda, S. & Izima, S. Photoelectric properties of copper phthalocyanine Langmuir-Blodgett film. Japan. J. Appl. Phys., 1986, 25, 961 - 965.
108. Désormeaux, A. Propriétés photovoltaïques et électriques de cellules à base de chlorophylle a, chlorophylle b, et d'une porphyrine de zinc. Thèse de doctorat (Biophysique), Université du Québec à Trois-Rivières, 1989.
109. Twarowski, A.J. & Albrecht, A.C. Depletion layer studies in organic films: Temperature dependance studies of low frequency capacitance measurements in tetracene and magnesium phthalocyanine. J. Chem. Phys., 1980, 72, 1797 - 1802

110. Bourque, H. & Leblanc, R.M. Résultats inédits, 1995.
111. Leblanc, R.M. & Chapados, C. Aggregation of chlorophylls in monolayers II. Chlorophyll-dioxane interaction. Biophys. Chem., 1976, 6, 77 - 85.